
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

Estudio de la espectroscopia y acción laser de los sistemas $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ e $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ durante transiciones de fase

Memoria presentada por:
Emma Martín Rodríguez
para optar al grado de:
Doctor en Ciencias Físicas

Directores de Tesis:
Prof. José García Solé
Prof. Daniel Jaque García
Prof. Juan Antonio Sanz García

Madrid, 17 de noviembre de 2009

“Hay hombres que luchan un día y son buenos. Hay otros que luchan un año y son mejores. Hay quienes luchan muchos años y son muy buenos. Pero hay los que luchan toda la vida: esos son los imprescindibles.”

(Bertold Brecht)

Agradecimientos

Si hacer esta tesis doctoral ha sido algo que ha merecido la pena ha sido sobre todo por las personas que me han acompañado día a día durante estos años, y que han hecho de este tiempo una oportunidad para madurar y crecer. Por ello, quiero dejar aquí constancia de sus nombres y del agradecimiento que les debo.

En primer lugar, quiero dar las gracias a mis directores de tesis, que tienen el mérito de haber hecho que ser dirigida por tres personas no haya sido una fuente de problemas, sino una experiencia enormemente positiva por todo lo que he aprendido de todos y cada uno de ellos.

Al profesor José García Solé (Pepe) quiero agradecerle su visión siempre optimista del trabajo, su ánimo constante, su preocupación por mi futuro y su cuidado para que “entre los tres no te volvamos loca”. Y sobre todo, haber pensado que yo valía para esto y habérmelo dicho siempre que lo he necesitado.

Al profesor Daniel Jaque García (Dani), que es seguramente la persona con mayor capacidad de trabajo que conozco, el haber estado siempre disponible en el laboratorio (y fuera de él), enseñándome a medir, teniendo paciencia cuando no le seguía el ritmo y siendo un ejemplo de responsabilidad y compromiso con este trabajo.

Al profesor Juan Antonio Sanz García quiero agradecerle la confianza que depositó en mí desde el principio, dejándome autonomía total para manejar el equipo de crecimiento. También por todas las horas que hemos compartido en el laboratorio de Técnicas Experimentales III, que me han permitido aprender a dar clase de uno de los mejores profesores que conozco.

A la profesora Luisa Bausá, por introducirme en el Grupo de Espectroscopia Láser, ofreciéndome colaborar en el laboratorio durante mi 5º curso de carrera, y por su continuo interés por mis avances.

Muy especialmente quiero dar las gracias a los que han sido mis compañeros de despacho estos años: a Pablo Molina, por su paciencia y todas las horas que ha dedicado a ayudarme y escucharme con cualquier problema que me ha surgido (experimental o no); a Airán, por ser él mismo en todo momento y por todo el cariño que me ha demostrado; a Mariola, por estar siempre dispuesta a parar todo y ayudarme y animarme; a Antonio, que seguramente cree más en mis capacidades que yo misma; y a Laura y Chusvi, las últimas incorporaciones al grupo, que junto con Mariola, han sufrido mis meses de escritura de tesis.

También en el resto del departamento he tenido la suerte de contar con compañeros y amigos sin los que el día a día no habría sido igual. Pero entre ellos me gustaría destacar a Marta, porque cada día que hemos pasado juntas ha sido todo lo que se puede esperar de una amiga (y más), y a Pablo Díaz, que al principio de conocernos hizo que me replanteara todo lo que creía que tenía seguro y que desde entonces ha estado siempre a mi lado ayudándome a encontrar respuestas, escuchándome y echándome una mano en todo lo que ha podido... que ha sido muchísimo. Y también a Jorge, por ser el amigo que sin hacer ruido siempre está presente, y a Eugenio, por estar siempre disponible para compartir su experiencia y sus opiniones. Por último, me gustaría agradecer a Xose y Fabrice todas las veces que han parado su trabajo para echarme una mano o intentar resolver los problemas que les he contado (por no mencionar las conversaciones de los cafés de la tarde).

Entre los profesores del departamento me gustaría destacar a los profesores Francisco Jaque, Fernando Cussó, Ginés Lifante, Jose Manuel Calleja y Carmen de las Heras por el interés que han mostrado en los avances de mi trabajo.

A Elías Rodríguez quiero agradecerle el haber solucionado la infinidad de problemas informáticos y técnicos que han surgido a lo largo de esta tesis y, junto a Teo Bernal, su ayuda con la puesta en marcha y a punto de los equipos de crecimiento.

Una parte muy importante de este trabajo de tesis ha podido realizarse gracias a las estancias en otros laboratorios de investigación. De mis estancias en la Universidad de Osnabrück me gustaría dar las gracias al profesor Manfred Wöhlecke, por su invitación para trabajar en su grupo, al Dr. Rainer Pankrath, por compartir conmigo sus conocimientos sobre crecimiento de cristales, y a Daniela Conradi y Anne Andresen por cuidar de que mi estancia fuera más agradable.

De mi estancia en la Universidad de Verona querría agradecer a los profesores Marco Bettinelli, y Adolfo Speghini, y a los doctores Luca Nodari y Fabio Piccinelli la estupenda acogida que me brindaron en los meses que pasé con ellos, y el crecimiento y caracterización de las muestras de nanopartículas de SBN.

De mi estancia en la Universidad de Swinburne (Melbourne) me gustaría dar las gracias al profesor Min Gu por su invitación a trabajar en Centro de Microfotónica, al Dr. Guanyong Zhou, que se encargó de organizar mi estancia, y a la Dra. Baohua Jia por introducirme en el mundo de los cristales fotónicos.

También ha habido mucha gente que sin estar directamente relacionada con la vida diaria en la Universidad ha estado a mi lado estos años interesándose por mi trabajo y mis avances, que por ello no puedo dejar de mencionarles.

En primer lugar mis amigos de la carrera, que durante estos cuatro años nunca se han olvidado de preguntar por la evolución de mi tesis (y de mis viajes): Lourdes, Raúl, Yolanda, Iván, y Pedro. También a Lorena, que ha aguantado mis abandonos de estos años desde que “me pasé al enemigo” (¡e incluso se animó a conocer Osnabrück!).

A mis amigos del barrio y compañeros de catequesis Gema, Mario, Luis, Belén, Viti, Javi, Jesús, Víctor, y Josemari, por todas las horas que hemos compartido cada fin de semana y, por supuesto, en los campamentos, momentos en los que me han ayudado a desconectar y a darle la importancia justa a las cosas.

Si alguien ha conseguido levantarme el ánimo, seguramente sin ser conscientes de cuánto me ayudaban, han sido los chicos de los grupos en los que he estado estos años. Han sido muchos pero me gustaría mencionar a aquellos con los que he tenido un trato más cercano: mi grupo actual (Marta, Almu, Lore, Noe, Irene, Gema, Carmen, Mar, Jaime, Alberto R., Jorge, Alberto G., y Gonzalo), y mi grupo de siempre (Dani, Mari Cristi, Alicia, Exequi, Mica, Enrique, Luis y Álex), Laura, Alberto M. y Roxana y Nacho T.

Me gustaría también mencionar a Mercedes Manuel, que, junto con mi padre, fueron los profesores que despertaron en mí el interés y la curiosidad por la ciencia.

También quiero dar gracias a mi familia, a los que no han podido llegar a ver este día, pero que habrían estado orgullosos de estar conmigo (mis abuelos y Martín) y a los que sí han podido estar a mi lado este tiempo: Mari, Paco, Manoli y Henar.

Y he dejado para el final a los que más agradecimiento merecen porque son los que más han sufrido esta tesis (y me han sufrido a mí): mis hermanas, Henar y Clara, que me han aguantado y me han devuelto a la realidad siempre que lo he necesitado, y a mis padres, porque todo lo bueno que pueda haber en mí se lo debo a ellos y a su ejemplo. Esta tesis es vuestra.

A todos, muchas gracias.

Contenido

Contenido	9
1. Motivación y objetivos/Motivation and aims	11
1.2. Motivación	17
2. Transiciones de fase, espectroscopia y acción láser en SBN	23
2.1. Introducción	26
2.2. La matriz de SBN	28
2.3. Iones ópticamente activos en SBN	46
2.4. Oscilación láser	56
2.5. Generación de segundo armónico	64
3. Crecimiento de cristales y síntesis de nanopartículas de SBN	83
3.1. Introducción	85
3.2. Diagrama de fases del SBN	87
3.3. Crecimiento de SBN	95
3.4. Crecimiento de monocristales de Yb:SBN con calidad láser por el método de Czochralski	104
3.5. Síntesis de nanopartículas de SBN	125
3.6. Conclusiones	133
4. Técnicas experimentales	135
4.1. Introducción	136
4.2. Muestras utilizadas	137
4.3. Caracterización óptica de la temperatura de transición de fase	139
4.4. Espectroscopia	141
4.5. Oscilación láser	146

4.6. Generación de segundo armónico	151
5. Transiciones de fase y espectroscopia	155
5.1. Introducción	157
5.2. Transferencia de energía Yb-Nd.....	159
5.3. Espectroscopia a baja temperatura	192
5.4. Conclusiones	204
6. Oscilación láser en los sistemas Nd:SBN e Yb:SBN	207
6.1. Introducción	209
6.2. Origen de la depresión láser durante la transición de fase en Nd:SBN	211
6.3. Efecto de la estructura de microdominios en la eficiencia láser del Nd:SBN	238
6.4. Oscilación láser en el sistema Yb:SBN.....	248
6.5. Conclusiones	269
7. Generación de segundo armónico en nanopartículas	271
7.1. Introducción	272
7.2. Obtención de luz visible por doblado de frecuencia	275
7.3. Efecto del tamaño de nanopartícula.....	278
7.4. Efecto de la presencia de otras fases.....	284
7.5. Comparación con otros niobatos.....	286
7.6. Conclusiones	288
8. Conclusiones/ Conclusions.....	289
8.1. Conclusiones	291
9. Apéndice: Cálculo de secciones eficaces de emisión.....	293
9.1. Cálculo de la sección eficaz del Nd en SBN	294
9.2. Cálculo de la sección eficaz de emisión del Yb:SBN.....	302
Referencias	307

1. Motivación y objetivos/Motivation and aims

Ferroelectric materials are materials that exhibit spontaneous polarization in absence of an external electric field. The origin of the spontaneous polarization is a certain atomic or molecular organization and is based on the relative displacement between the ions in the crystal lattice of the material, so ferroelectric materials generally present a non-centrosymmetric structure. This gives these materials their excellent electro-optical, nonlinear, pyroelectric and piezoelectric properties, which together with its ferroelectric domain structure (regions with different directions of the spontaneous polarization) leads to many practical applications. (Fejer y col. 1992; Zhu y col. 1997; Byer 2000; Wooten y col. 2000; Gopalan y col. 2006)

Among all the ferroelectric materials, strontium barium niobate ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, with $0 < x < 1$, commonly abbreviated SBN) is especially interesting because of its excellent photorefractive, electro-optical and pyroelectric properties. (Lenzo y col. 1967; Glass 1969) It presents a spontaneous distribution of ferroelectric domains, which, together with its good nonlinear properties, converts SBN in an excellent frequency converter. (Molina y col. 2008) Moreover, these good intrinsic properties of the SBN matrix can be enhanced by appropriate doping, which in this matrix is particularly easy thanks to its high degree of structural disorder (it supports high levels of doping and the structure of the material remains apparently unaffected). For example, the Ce^{3+} or Rh^{3+} doped SBN is a reference in the field of photorefractive materials, (for example, it was the first material in which solitons of this type were observed (Duree y col. 1993)), and in the field of optical recording of information. As well, it has recently been used to fabricate three-dimensional nonlinear photonic structures, known as photonic quasi-crystals. (Xavier y col. 2009)

At certain temperature, ferroelectric materials suffer a transition to a nonpolar phase (known as paraelectric phase). In SBN, this transition occurs at unusually low temperatures (20 to 200 °C, depending on the value of x), which, from a fundamental point of view, makes this material be a reference in the study of the ferroelectric phase transition. (Glass 1969; David y col. 2004) This phase transition also shows a pronounced thermal hysteresis, which from the applied point of view, is the basis for the development of bistable optical devices. (Sanchez y col. 2004)

This thesis work has focused on studying the intrinsic properties of the SBN system combined with the properties of two rare earth ions, which are widely used due to their laser properties: the ion Nd^{3+} and Yb^{3+} ion.

Nd^{3+} ions present excellent properties as optical ion and is widely used as laser ion in the near infrared region of the spectrum when introduced into solid matrices. (Kaminskii 1990) This is due to the ability of Nd^{3+} to operate as a four-levels laser system, facilitating the population inversion, to its relatively large energy separation between initial and final level of the laser emission and to its relatively long lifetimes of the emitting level compared with the relaxation times of the final laser level. For these reasons, a broad characterization of the spectroscopic and laser properties of large numbers of Nd^{3+} -doped systems exists. (Guy y col. 1998; Koechner 1999)

Regarding Yb^{3+} ions, from some years ago exists a renewed good faith attempts at development and study of inorganic materials doped with this ion, owing to their applications for the manufacture of solid state lasers sintonized in the region of wavelength around 1 micron, both continuous and pulsed, scintillators, optical sensors and bistable devices. (Boulon 2008)

The good properties of both ions incorporated into the SBN matrix had been the result of previous studies in our group. In the case of the $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ system, this investigations had led to the development of an autosum and autodoubling of frequencies laser with a wide frequency tuning range, due to the combination of the good properties of Nd^{3+} ion with the nonlinearity and structural disorder of the SBN matrix. (Romero y col. 2000; Romero 2002; Ramirez, Romero, y col. 2005) The system $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ was also spectroscopically characterized, having been proved its use as optical probe to follow the ferroelectric phase transition of SBN, and been demonstrated its suitability as laser system, but without empirical demonstration of laser action.

Therefore, in this thesis we tried to obtain a solid-state laser based on $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ as well as extending the application of Yb^{3+} and Nd^{3+} as optical probes to the study of the effect of the ferroelectric phase transition on processes non-studied yet, as well as the effect of the size-reduction, to the order of nanometers, on the properties of SBN.

1.1.1. Outline of the work

As stated above, this thesis has been carried out primarily a study of the system SBN doped Nd^{3+} and Yb^{3+} during phase transitions. The results presented can be grouped into four blocks: one first devoted to the preparation and synthesis of crystalline nanoparticles SBN then and, a second devoted to spectroscopic characterization, a third dedicated to the characterization of laser properties and, finally, one devoted to the second harmonic generation by nano-particles of SBN.

The report is structured into eight chapters, whose contents were then re-join:

Chapter 2: Phase transitions, spectroscopy and laser action in SBN

The first part of this chapter is devoted to describe the basic structural properties of the SBN matrix and a description of the structural transformations that takes places in SBN, with special attention to the changes associated to the ferro-to-paraelectric phase transition.

The second part includes the description of the SBN system doped with several rare-earth and transition metals ions, as well as the use of these ions as optical probes to follow the ferroelectric phase transition.

The characteristics of the Nd^{3+} :SBN laser system are included in the third section of this chapter. Finally, the non-linear properties of SBN, and its ability as frequency-converto, are summarized.

Chapter 3: Growth of SBN crystals and synthesis of nanoparticles

In this chapter the results on the preparation of high optical quality Yb^{3+} :SBN bulk crystals and SBN nanoparticles are presented. The special conditions of the Czochralski growth system required for the preparation of this material are carefully described, as well as the procedure to obtain SBN nanoparticles. Finally we include a basic characterization of the samples.

Chapter 4: Experimental techniques

The spectroscopic techniques and experimental set-ups employed for the characterization of the luminescence properties of our system, laser action and SHG intensity measurements are described.

Chapter 5: Phase transitions and spectroscopy

In the first part of this chapter, $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer process is characterized in order to study the possible influence of the ferroelectric phase transition on the transfer efficiency. In the second part, the evolution of the emission spectra of Nd^{3+} and Yb^{3+} in SBN at low temperature is analyzed.

Chapter 6: Laser oscillation in the $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ and $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ systems

In the first part of the chapter, the origin of the phase transition induced gain depression in diode pumped $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ lasers has been systematically investigated.

In the second part, the laser performance of poled and unpoled $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ crystals has been compared, to study which is the influence of the random distribution of ferroelectric microdomains.

Finally, continuous wave laser oscillation of Yb^{3+} ions have been achieved for first time in SBN. The evolution of the laser radiation and the second harmonic emitted radiation have been studied from the ferroelectric to the paraelectric phase.

Chapter 7: Second harmonic generation by nanoparticles

Infrared to visible second harmonic generation (SHG) from 40 nm $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ nanoparticles have been studied in a broad spectral range of infrared fundamental wave excitation (800–1200 nm). By comparison of the efficiency for SHG with that obtained from powdered samples of larger crystal-size sizes, the mechanism leading to optical frequency conversion has been discussed, as well as the importance of the samples quality in this kind of processes. Finally comparison with nanoparticles of other non linear niobates has been carried out.

Chapter 8: Conclusions

In this chapter the principal results obtained in this thesis are summarized.

1.2. Motivación

Los materiales ferroeléctricos son materiales que se caracterizan por exhibir de manera natural una polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico externo. El origen de la polarización espontánea responde a una cierta ordenación atómica o molecular y está basado en el desplazamiento relativo entre los iones de la red cristalina del material, debido a lo cual los materiales ferroeléctricos tienen en general una estructura sin simetría de inversión. Esto hace que presenten propiedades electro-ópticas, no lineales, piroeléctricas y piezoeléctricas, lo que unido a su estructura de dominios ferroeléctricos (regiones con distinta dirección de polarización espontánea) da lugar al gran número de aplicaciones prácticas que presentan. (Fejer y col. 1992; Zhu y col. 1997; Byer 2000; Wooten y col. 2000; Gopalan y col. 2006)

Entre los materiales ferroeléctricos el Niobato de Estroncio y Bario ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, con $0 < x < 1$, abreviado normalmente SBN) resulta especialmente interesante debido a sus excelentes propiedades fotorrefractivas, electroópticas y piroeléctricas (Lenzo y col. 1967; Glass 1969). Además, presenta de manera espontánea una distribución de dominios ferroeléctricos alternos, lo que, unido a sus buenas propiedades no lineales, hace posible la utilización del SBN como convertidor de frecuencias. (Molina y col. 2008) Además, estas buenas propiedades intrínsecas de la matriz de SBN pueden ser mejoradas con el dopaje adecuado, lo que en esta matriz resulta especialmente fácil gracias a su alto grado de desorden estructural, por lo que admite altos niveles de dopaje sin que la estructura del material se vea aparentemente afectada. Así, por ejemplo, el SBN dopado con el ión Ce^{3+} o el ión Rh^{3+} es un sistema de referencia en el campo de los materiales fotorrefractivos, siendo el primer material en el que se observaron solitones de este tipo (Duree y col. 1993), y en el de grabado óptico de información. Recientemente ha sido usado para la fabricación de estructuras fotónicas no lineales tridimensionales, conocidas como cuasi-cristales fotónicos. (Xavier y col. 2009)

Los materiales ferroeléctricos pueden sufrir a cierta temperatura una transición a otra fase no polar (paraeléctrica). En el SBN, esta transición sucede a una temperatura excepcionalmente baja (entre 20 y 200 °C, dependiendo del valor de x), lo que, desde un punto de vista fundamental, convierte este material en una referencia en el estudio de la transición de fase ferroeléctrica. (Glass 1969; David y col. 2004) Esta transición de fase, además, presenta una acusada histéresis térmica, lo que desde el punto de vista aplicado sirve de base para el desarrollo de dispositivos ópticos biestables. (Sanchez y col. 2004)

Este trabajo de tesis se ha centrado en el estudio de las propiedades intrínsecas del sistema SBN combinadas con las propiedades de dos iones de tierras raras, que son ampliamente utilizados por sus propiedades láser: el ión Nd^{3+} y el ión Yb^{3+} .

El Nd^{3+} presenta unas excelentes propiedades como ión óptico y es ampliamente utilizado como ión láser en la región del infrarrojo cercano del espectro al introducirlo en matrices sólidas. (Kaminskii 1990) Este hecho se debe fundamentalmente a la capacidad del Nd^{3+} para operar como un sistema láser de cuatro niveles, facilitando la inversión de población, a que posee una separación energética relativamente grande entre el nivel inicial y final de la emisión láser y a que presenta tiempos de vida media para el nivel emisor relativamente largos comparados con los tiempos de relajación del nivel terminal láser. Por estas razones, existe una amplia caracterización de las propiedades espectroscópicas y láser de gran número de sistemas dopados con Nd^{3+} . (Guy y col. 1998; Koechner 1999)

En cuanto al Yb^{3+} , en los últimos años se está dedicando un renovado esfuerzo al desarrollo y estudio de materiales inorgánicos dopados con este ión, debido a sus aplicaciones para la fabricación de láseres de estado sólido sintonizables en la región de longitudes de onda en torno a 1 μm , tanto continuos como pulsados, detectores rápidos ("scintillators"), sondas ópticas y dispositivos biestables. (Boulon 2008)

Las buenas propiedades de ambos iones incorporados a la matriz SBN ya habían sido fruto de estudio anteriormente en nuestro grupo de investigación. Particularmente en el sistema Nd^{3+} :SBN dichas investigaciones habían conducido al desarrollo de un láser autodoblador y autosumador de frecuencias con un amplio rango de sintonización, gracias a la combinación de las propiedades del ión Nd^{3+} con la no linealidad y el desorden estructural de la matriz de SBN. (Romero y col. 2000; Romero y col. 2002; Ramirez, Romero, y col. 2005) El sistema Yb^{3+} :SBN también había sido caracterizado espectroscópicamente, habiéndose demostrado su idoneidad como sonda óptica para seguir la transición de fase ferroeléctrica del SBN, y sus buenas perspectivas como sistema láser, aunque sin haberse podido llegar demostrar acción láser.

Por ello en esta tesis doctoral se ha intentado obtener por primera vez un láser de Yb^{3+} basado en SBN así como extender la aplicación del Yb^{3+} y el Nd^{3+} como sondas ópticas para el estudio del efecto de la transición de fase ferroeléctrica en procesos no estudiados todavía, así como el efecto de la reducción de tamaño al orden de nanómetros sobre las propiedades del SBN.

1.2.1. Descripción del trabajo

Como ya se ha dicho anteriormente, en este trabajo de tesis se ha realizado principalmente un estudio del sistema SBN dopado con Nd^{3+} e Yb^{3+} durante transiciones de fase. Los resultados que se presentan pueden agruparse en cuatro bloques: uno primero dedicado a la preparación y síntesis de cristales y nanopartículas de SBN; un segundo dedicado a caracterización espectroscópica; un tercero dedicado a la caracterización de las propiedades láser; y, por último, uno dedicado a la generación de segundo armónico por nanopartículas de SBN.

La memoria se ha estructurado en ocho capítulos, cuyo contenido se resume a continuación:

Capítulo 2: Transiciones de fase, espectroscopia y acción láser en SBN

La primera parte de este capítulo está dedicada a la descripción las propiedades estructurales básicas de la matriz de SBN y una descripción de las transformaciones estructurales que tienen lugar, con especial atención a las asociadas con la transición de fase ferro-paraeléctrica. La segunda parte incluye la descripción del sistema SBN dopado con tierras raras y metales de transición, y el uso de estos iones como sondas ópticas para seguir la transición de fase ferroeléctrica. Las características del sistema Nd^{3+} :SBN como sistema láser constituyen la tercera parte del capítulo. Por último, se describen las propiedades no lineales del SBN y su habilidad como convertidor de frecuencias.

Capítulo 3: Crecimiento de cristales y síntesis de nanopartículas de SBN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la preparación de cristales de Yb^{3+} :SBN de alta calidad óptica. Se describen cuidadosamente las condiciones especiales que debe reunir el equipo de crecimiento Czochralski, así como el procedimiento que se ha seguido para obtener nanopartículas de SBN. Finalmente se incluye una caracterización básica de las muestras obtenidas.

Capítulo 4: Técnicas experimentales

Las técnicas experimentales y los montajes experimentales empleados en la caracterización de las propiedades luminiscentes de nuestros sistemas, su acción láser y la conversación se frecuencias, están descritas en este capítulo.

Capítulo 5: Transiciones de fase y espectroscopia

La primera parte del capítulo está dedicada a la caracterización del proceso de transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, para estudiar la posible influencia de la transición de fase ferroeléctrica en la eficiencia de transferencia. EN la segunda parte se estudia la evolución de los espectros de emisión del Nd^{3+} y del Yb^{3+} en SBN a baja temperatura.

Capítulo 6: Oscilación láser en los sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ y $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$

En la primera parte de este capítulo se estudia sistemáticamente el origen de la depresión en la ganancia láser observada en los láseres de $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ bombeados con diodo. En la segunda parte, se compara la acción láser en cristales de $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ polarizados y sin polarizar, para estudiar la influencia sobre ella de la distribución de microdominios ferroeléctricos.

Finalmente, se describe la obtención por primera vez de oscilación láser del Yb^{3+} en la matriz de SBN. Se estudia también la evolución con la temperatura de la radiación láser y la generación de segundo armónico desde la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica.

Capítulo 7: Generación de segundo armónico por nanopartículas

En este capítulo se estudia la generación de segundo armónico de radiación infrarroja a visible por partículas de SBN de 40 nm, en un amplio rango de longitudes de onda fundamentales.

Capítulo 8: Conclusiones

En este capítulo se resumen los principales resultados obtenidos.

2. Transiciones de fase, espectroscopia y acción láser en SBN

The name of strontium and barium niobate, commonly abbreviated SBN, refers to a family of ferroelectric compounds whose chemical formula is often expressed as $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (with $0 < x < 1$). These compounds were identified and grown for the first time in the early '60s, and since then have been widely studied because of its excellent photorefractive properties, electro-optics, nonlinear dielectric, which makes these materials very attractive for both commercial technology applications for fundamental research. The SBN is used in applications of pyroelectric detection systems, holographic data storage, phase conjugation, photorefractive soliton generation, second harmonic generation by quasi-phase matching and electro-optical modulation.

Another important feature of these compounds is that their properties are highly dependent on the ratio Sr/Ba, which allows a certain optimization of the material for the specific application you want to consider. An example is the temperature at which the material undergoes the transition from ferro-electric phase, which varies from 20 °C ($x = 0.75$) for the composition rich in Sr to 250 °C Ba-rich compound ($x = 0.25$). (Glass 1969) In the same way can be found in the literature variations of the extraordinary refractive index and the electro-optical coefficients of the material. (Venturini, E. L. y col. 1968; Woike, Granzow, y col. 2001)

An alternative method to modify the properties of compounds of SBN is the incorporation of impurities into the matrix, in particular rare earth ions and transition metals. For example, doping with Ce^{3+} and Cr^{3+} ions increases the photorefractive properties of the material, increasing up to two orders of magnitude electro coefficients. (Megumi y col. 1977; Neurgaonkar y col. 1987) Another example is doping with laser ions such as Nd^{3+} that has led to self-frequency doublers and AutoSum laser simultaneously capable of emitting infrared and visible (green and blue) radiation. (Romero y col. 2001)

On the other hand, it has been shown that doping with luminescent ions are a useful tool for monitoring the transition from ferro-paraelectric phase that suffers this material, as seen in the work of Ramirez et al., in which the local structural changes that occur in the material during the transition changes in the luminescence of these ions can characterize. (Ramirez, Jaque, y col. 2004; Ramirez, Bausa, y col. 2006)

This chapter first summarizes the main characteristics of the SBN matrix, with special emphasis on its crystal structure and ferroelectric properties. Secondly, a description of the luminescent properties of various optically active ions have been incorporated into the material is included. Thirdly, the properties of solid-state lasers obtained by the incorporation of optical ions in the matrix are described. Finally, we describe the process of frequencies generation that are characteristic of SBN. Since the main objective of this thesis was the characterization of the SBN system during phase transitions, in both parts special attention to the description around the ferroelectric phase transition, which is the only one that has been characterized by means of the luminescence up to date, is paid.

2.1. Introducción

El nombre de niobato de estroncio y bario, abreviado normalmente SBN, se refiere a una familia de compuestos ferroeléctricos cuya fórmula química suele expresarse como $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (con $0 < x < 1$). Estos compuestos fueron identificados y crecidos por primera vez a principios de los años 60, y desde entonces han sido objeto de numerosos estudios debido a sus excelentes propiedades fotorrefractivas, electro-ópticas, no lineales y dieléctricas, que hacen a estos materiales muy atractivos tanto para las aplicaciones tecnológicas como para la investigación fundamental. El SBN se usa en aplicaciones de detección piroeléctrica, sistemas de almacenamiento holográfico de datos, conjugación de fase, generación de solitones fotorrefractivos, generación de segundo armónico por cuasi-ajuste de fases y modulación electro-óptica.

Otra característica importante de estos compuestos es que sus propiedades son altamente dependientes de la relación Sr/Ba, lo que permite una cierta optimización del material para la aplicación concreta que se desee estudiar. Un ejemplo es la temperatura a la que el material experimenta la transición de fase ferroeléctrica, que varía desde los 20 °C ($x = 0,82$) para el compuesto rico en Sr hasta los 250°C del compuesto rico en Ba ($x = 0,32$). (Glass 1969) Del mismo modo pueden encontrarse recogidos en la literatura variaciones del índice de refracción extraordinario y de los coeficientes electroópticos del material (Venturini, E. L. y col. 1968; Venturini, F. L. y col. 1968; Woike, Dorfler, y col. 2001)

Un método alternativo de modificar las propiedades de los compuestos de SBN es la incorporación de impurezas a la matriz, en particular, iones de tierras raras y de metales de transición. Por ejemplo, el dopado con los iones Ce^{3+} y Cr^{3+} aumenta las propiedades fotorrefractivas del material, al aumentar hasta en dos órdenes de magnitud los coeficientes electroópticos. (Megumi y col. 1977; Neurgaonkar y col. 1987) Otro ejemplo es el dopado con iones láser, como el Nd^{3+} , que en esta matriz ha conducido a láseres autodobladores y auto-sumadores de frecuencias capaces de emitir simultáneamente radiación infrarroja y visible (verde y azul). (Romero y col. 2001)

Por otro lado, se ha demostrado que el dopado con iones luminiscentes constituye una herramienta útil para el seguimiento de la transición de fase ferro-paraeléctrica que sufre este material como puede observarse en el trabajo de Ramírez y col., en el que los cambios en la luminiscencia de dichos iones permiten caracterizar los cambios estructurales locales, que ocurren en el material durante la transición. (Ramírez, Jaque, y col. 2004; Ramírez, Bausa, y col. 2006)

En este capítulo se resumen en primer lugar las principales características de la matriz SBN, haciendo especial hincapié en su estructura cristalina y propiedades ferroeléctricas. En segundo lugar se describirán las características luminiscentes de diversos iones ópticamente activos que han sido incorporados al material. En tercer lugar se describirán las propiedades de los láseres de estado sólido que se han demostrado gracias a la incorporación de iones ópticos a esta matriz. Por último se describirán los procesos de generación de frecuencias que son característicos del SBN. Dado que el objetivo fundamental de este trabajo de tesis era la caracterización del sistema SBN durante transiciones de fase, en ambas partes se prestará especial atención a la descripción en torno a la transición de fase ferroeléctrica, que es la única que ha sido caracterizada por medio de la luminiscencia hasta la fecha.

2.2. La matriz de SBN

2.2.1. Estequiometrias

El niobato de estroncio y bario, cuya fórmula molecular es $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ con $0 < x < 1$, puede considerarse una disolución sólida del Niobato de Estroncio y el Niobato de Bario. Como tal disolución, en principio es posible la existencia de compuestos de todas las composiciones entre el BaNb_2O_6 , que sería el caso en el que $x=0$, y SrNb_2O_6 , que sería el caso en el que $x=1$. En la práctica, el compuesto ferroeléctrico SBN, tiene una región de existencia más limitada, ya que el rango de composiciones en las que presenta propiedades interesantes es aquel en el que cristaliza con estructura bronce-tungsteno tetragonal (descrita en el siguiente apartado).

Tradicionalmente se ha considerado que el material cristalizaba en dicha estructura en el rango $0,25 < x < 0,75$. (Ballman y Brown 1967; Lenzo y col. 1967) Sin embargo, la revisión de los diagramas de fase ha llevado a corregir recientemente dicho rango composicional, de modo que la región de existencia actualmente aceptada es $0,32 < x < 0,82$. (Ulex y col. 2004)

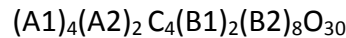
De entre todas las composiciones, es especialmente relevante la composición congruente, porque es la composición a la que es más fácil obtener cristales de buena calidad óptica (como se discutirá en el capítulo dedicado al crecimiento de este material). Actualmente la composición aceptada como tal es la que corresponde al valor $x=0,61$. (Megumi, Nagatsuma et al. 1976; Ulex, Pankrath et al. 2004)

Debido al gran número de compuestos de SBN existentes es común referirse al compuesto de una determinada estequiometria como SBNX, donde X es el valor en tanto por ciento del contenido en Sr del compuesto (x). Es decir, usando esta notación el compuesto congruente de SBN se denotaría SBN61.

2.2.2. Estructura bronce tungsteno tetragonal

La estructura bronce-tungsteno, que es la estructura a la que cristalizan los compuestos de SBN a temperatura ambiente, es una de las familias cristalográficas que dan lugar a cristales con propiedades ferroeléctricas. Los bronces-tungstenos pueden mostrar diferentes simetrías y clases de redes, desde monoclinica a cúbica, pero las más comunes son dos formas: la ortorrómbica, con grupo espacial Cmm2 y la tetragonal, con grupo espacial P4bm. Los compuestos de SBN cristalizan en esta última estructura.

La fórmula general de la estructura bronce tungsteno tetragonal se expresa de la siguiente forma:



La celda unidad de dicha estructura está formada por 10 octaedros de oxígeno unidos por sus vértices, de dos tipos cristalográficamente no equivalentes, diferenciados por sus distancias de enlace, tal y como se representa en la Figura 2.1. Dichos octaedros definen los sitios B1 y B2, situados en su centro, cuyo índice de coordinación con el oxígeno es 6.

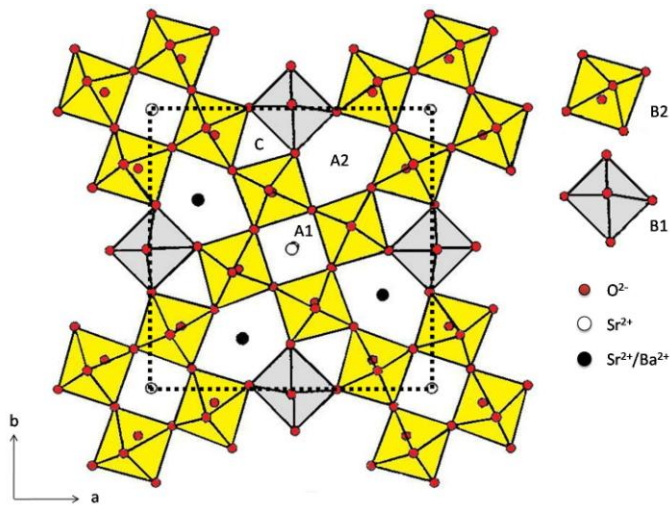


Figura 2.1. Proyección sobre el plano que forman los ejes cristalográficos ab de la celda unidad de la estructura bronce-tungsteno tetragonal (el eje ferroeléctrico, c , sería entonces perpendicular al plano del papel). En dicha figura se muestran los distintos sitios B1, B2, A1, A2 y C que pueden ocupar los cationes de la red.

Esta distribución de octaedros, B1 y B2, da lugar a los otros 3 sitios catiónicos que aparecen a lo largo del eje c (Figura 2.2): el de menor tamaño corresponde a un canal trigonal, con índice de coordinación 9 (sitio C); el de tamaño intermedio corresponde a un canal tetragonal, con índice de coordinación 12 (sitio A1); y el de mayor tamaño a un canal pentagonal, con índice de coordinación 15 (sitio A2). Debido a su pequeño tamaño, el sitio C sólo puede ser ocupado por iones de radio pequeño (como el Li, el Be o el Mg), lo que hace que en la mayoría de los compuestos, como el SBN, este sitio permanezca sin ocupar.

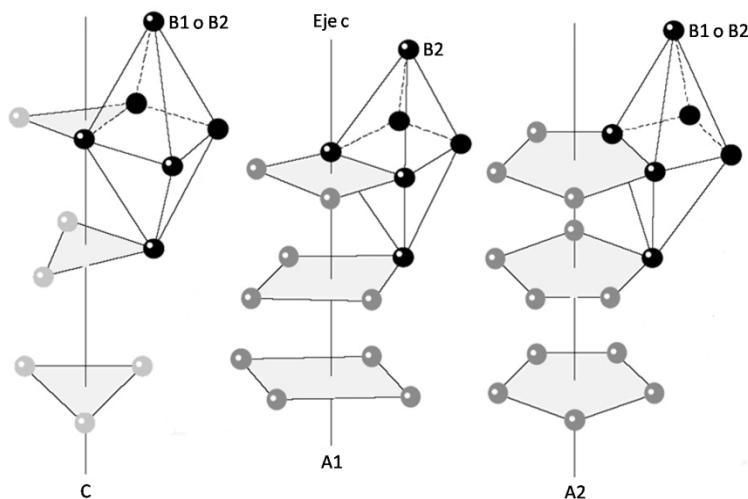


Figura 2.2. Sitios de red de la estructura bronce-tungsteno tetragonal

Existen varios factores más que contribuyen a la complejidad de la estructura bronce-tungsteno. Uno de ellos es la posible inclinación del eje de los octaedros B1 y B2 cuando los sitios A1, A2 y C son ocupados por diferentes cationes, de manera que su eje deja de coincidir con el eje c de la red. (Figura 2.3) Jamieson y col. propusieron la idea de que dicha inclinación puede llegar a causar un cambio de simetría en la red, de tetragonal a ortorrómbica. (Jamieson y col. 1968)

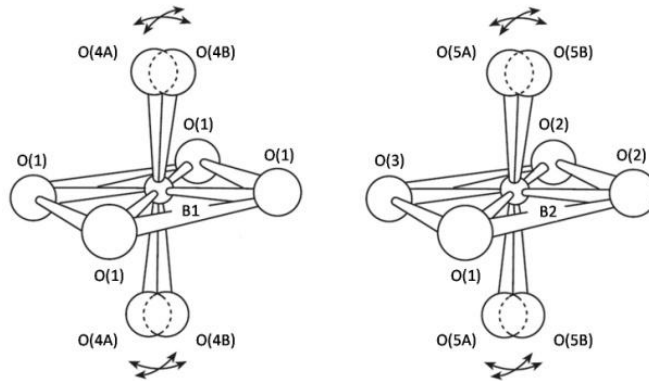


Figura 2.3. Entorno de oxígenos de los átomos que ocupan los sitios B1 y B2 en la estructura bronce-tungsteno tetragonal. Se muestra también el desorden asociado a los oxígenos. (Chernaya y col. 2000)

2.2.3. Ocupación de los sitios de red

La ocupación de los sitios de red en el compuesto SBN está caracterizada por un alto desorden, lo que confiere a este material muchas de sus propiedades, entre ellas su carácter ferroeléctrico relaxor.

Desde los primeros estudios sobre la estructura de este compuesto, existe acuerdo en que los cationes Nb^{5+} parecen alojarse en la red ocupando completamente los sitios octaédricos B1 y B2, que el sitio C permanece vacío y que los iones Sr^{2+} y Ba^{2+} comparten los sitios A1 y A2 de tal manera que de los 6 sitios disponibles sólo 5 están ocupados. Debido a esto es frecuente que se denomine a la estructura del SBN estructura de tipo bronce-tungsteno tetragonal incompleta. (Jamieson y col. 1968)

Sobre el modo concreto en el que los cationes Sr^{2+} y Ba^{2+} se distribuyen en los sitios A1 y A2 existe cierta división de opiniones. La teoría más extendida es que el tamaño del catión Sr^{2+} , cuyo radio es de $1,27 \text{ \AA}$, le permite localizarse indistintamente en los sitios A1 y A2, mientras que el Ba^{2+} , cuyo radio es de $1,34 \text{ \AA}$, sólo puede localizarse en el sitio A2, que es el de mayor tamaño. (Jamieson y col. 1968; Chernaya y col. 1997; Woike y col. 2003)

En la Tabla 2.1 están resumidas las características de los sitios de red y la ocupación de estos sitios tal y como la aceptan la mayoría de los autores.

Sitio	Nº de coordinación con el oxígeno	Simetría puntual	Ocupación
B1	6	C_{2v}	Total Nb ⁵⁺
B2	6	C_1	Total Nb ⁵⁺
A1	12	C_4	Parcial Sr ²⁺
A2	15	C_s	Parcial Sr ²⁺ y Ba ²⁺
C	9	--	Vacío

Tabla 2.1. Características y ocupación de los sitios de red presentes en la red bronce-tungsteno tetragonal.

Sin embargo, los niveles concretos de ocupación de cada sitio parecen depender de la relación $[Sr]/[Ba]$ (o sea, x) del cristal que se esté estudiando. (Jamieson y col. 1968; Chernaya y col. 1997; Woike y col. 2003)

Podlozhenov y col. realizaron un estudio sistemático de las características estructurales del SBN para diversas composiciones en el rango de existencia del compuesto SBN tetragonal, entre ellas, los niveles de ocupación de los sitios A1 y A2. (Podlozhenov y col. 2006) Los resultados que obtuvieron están representados en la Figura 2.4.

Como se ve en dicha Figura 2.4, el sitio A1 se encuentra ocupado exclusivamente por iones Sr^{2+} y su ocupación relativa varía muy ligeramente con la composición: entre el 66% para los compuestos pobres en Sr^{2+} y el 72 % para los ricos en Sr^{2+} . El resto de los sitios A1 se encuentra vacío. Por el contrario, los sitios A2 están ocupados por ambos iones, Sr^{2+} y Ba^{2+} y sus factores de ocupación varían de una manera aproximadamente lineal con la composición. El nivel de ocupación relativa del sitio A2, en total, es del 90%. En dicha Figura 2.4 puede apreciarse además el buen acuerdo de estos datos con los obtenidos en trabajos anteriores.

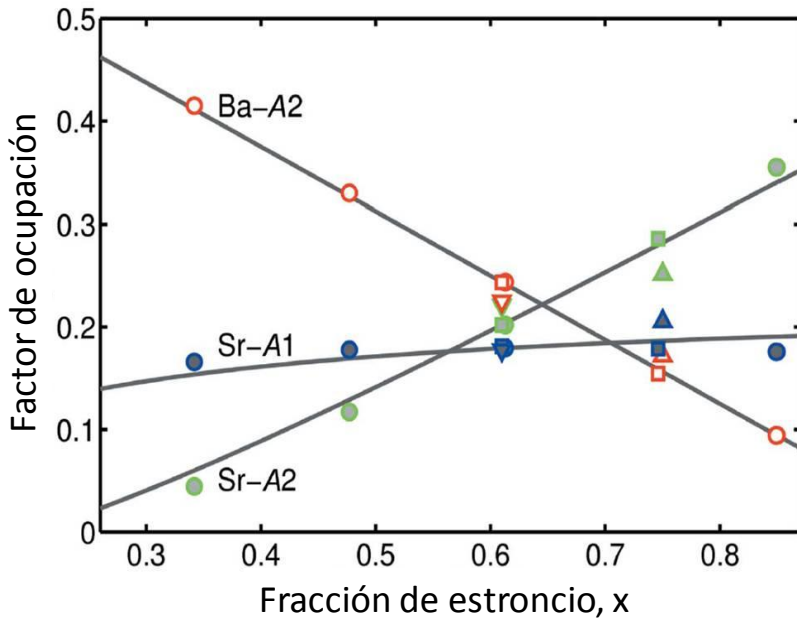


Figura 2.4. Niveles de ocupación de los sitios A1 y A2 por los iones Sr^{2+} y Ba^{2+} dependiendo de la estequiometría del cristal, según Podlozhenov y col., en el que se incluye trabajos anteriores: \circ representan las medidas experimentales de dicho trabajo; \triangle (Jamieson y col. 1968); \square (Chernaya y col. 1997); ∇ (Woike y col. 2003). Las líneas representan los resultados del modelo teórico desarrollado en dicho trabajo. (Podlozhenov y col. 2006)

Además se ha observado que la distribución del Sr^{2+} entre los sitios A1 y A2 se modifica si se somete la muestra a un ligero recocido, mientras que la distribución de Ba^{2+} permanece inalterada. Esta dependencia de la distribución de Sr con la historia de la muestra (crecimiento y tratamientos posteriores) explicaría las diferencias de resultados que suelen aparecer al medir propiedades del SBN. (Trubelja y col. 1996)

La variación en la distribución de ocupación de los sitios de red con el contenido de Sr, provoca que los parámetros de red también presenten una dependencia casi lineal con el mismo. De acuerdo con esto, Podlozhenov y col. obtuvieron que los parámetros de red toman los valores $a=b = [12,485; 12,411]$ Å y $c = [3,974; 3,899]$ Å, para $x(\text{Sr}) = [0,32; 0,82]$, en buen acuerdo con los valores obtenidos previamente por otros autores. (Chernaya y col. 1997; Chernaya y col. 2000; Tunyagi 2004; Podlozhenov y col. 2006)

Es destacable que los valores obtenidos para a y c son sensiblemente menores que los que se obtienen para otros compuestos que presentan la misma estructura bronce tungsteno tetragonal. (Podlozhenov y col. 2006) Además, de acuerdo con el trabajo de Megumi y col. los parámetros de red también presentan cierta dependencia con la historia del cristal, en particular con el ritmo de enfriamiento posterior al crecimiento. (Megumi y col. 1976)

2.2.4. Estructura inconmensurable

Otra consecuencia del desorden estructural del SBN es que su estructura presenta carácter inconmensurable. El carácter inconmensurable está relacionado con la existencia de una modulación en la red, que hace que no sea posible reproducir la estructura del cristal mediante traslaciones simples de la celda unidad.

Para aclarar los conceptos básicos de las estructuras inconmensurables, vamos a recurrir al ejemplo de una red cristalina unidimensional, como la que se muestra en la Figura 2.5. Una vez hecho esto describiremos la modulación de la estructura del SBN.

A. Estructuras inconmensurables

La Figura 2.5 (a) representa una red de átomos unidimensional cuyo parámetro de red es a . Si a esta red le aplicamos la modulación de la Figura 2.5 (b), de tal manera que la nueva posición de cada átomo sea el resultado de desplazarlo una distancia igual a la elongación de dicha modulación en la posición original del átomo, obtenemos la red que se representa en la Figura 2.5 (c).

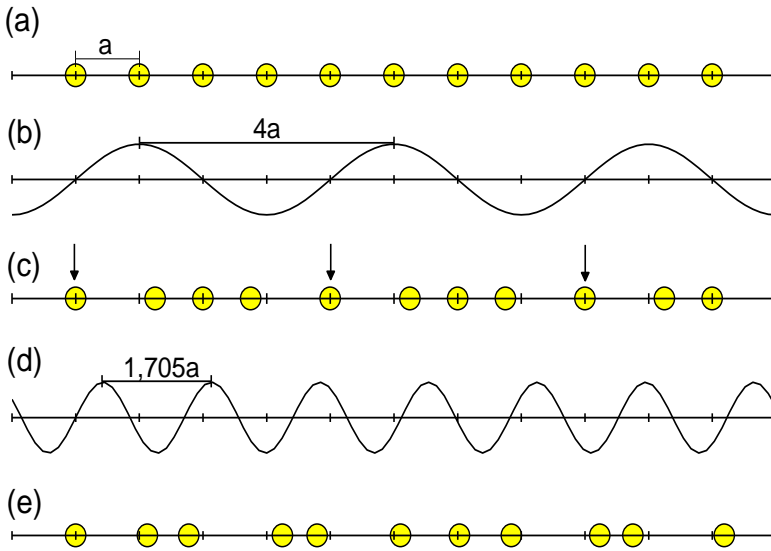


Figura 2.5. Estructuras moduladas conmensurables e inconmensurables

En esta nueva situación ya no es posible reproducir toda la estructura mediante traslaciones de la celda unidad, a . Sin embargo, debido a la longitud de la modulación que hemos escogido, $4a$, el quinto átomo está desplazado la misma cantidad que el primero, lo que permite describir la estructura distorsionada en términos de otra celda unidad mayor, cuyo parámetro de red es cuatro veces mayor que el original y que contiene cuatro veces más átomos que la red original.

Lógicamente, la existencia de esta modulación va a quedar reflejada en el patrón de difracción de la estructura. El patrón de difracción de la cadena uniforme de átomos de la Figura 2.5 (a), consiste en una serie de planos en el espacio recíproco separados una distancia $2\pi/a$. De acuerdo con la nueva periodicidad de la red, el patrón de difracción de la estructura distorsionada consistirá en planos en el espacio recíproco separados una distancia $\pi/2a$. Es decir, aparecerán tres planos equiespaciados entre los planos de la estructura sin distorsionar, que suelen llamarse reflexiones satélites. Las reflexiones satélites dependen de la amplitud de la modulación y tienden a desaparecer cuando ésta tiende a cero.

No obstante, a priori no hay nada que fuerce a la modulación a ser un múltiplo racional del parámetro de red original. Este sería el caso de la modulación representada en la Figura 2.5 (d), que recibe el nombre de modulación inconmensurable. El ordenamiento atómico resultante de aplicar esta modulación a la red, es el que se observa en la Figura 2.5 (e). En este caso es imposible encontrar dos átomos que estén desplazados exactamente la misma distancia desde su posición original, lo que es equivalente a decir que no es posible encontrar una traslación de la red que permita reproducir la estructura.

Afortunadamente, a pesar de la complejidad de las estructuras inconmensurables, su patrón de difracción es simple: consiste en una serie de reflexiones principales, separadas una distancia $2\pi/a$, y en una serie de reflexiones satélite, separadas de las reflexiones principales por múltiplos de q_0 , siendo q_0 el vector de onda de la modulación (en nuestro ejemplo, $q_0=2\pi/1,705a$)

Al igual que ocurre con las estructuras no moduladas, existe una clasificación de grupos de simetría de las estructuras inconmensurables, que fue desarrollada por de Wolff y col. (de Wolff 1977; Janner y Janssen 1977; de Wolff y col. 1981; Yamamoto 1996) Según esta formulación, el grupo de simetría de traslación de la red de la Figura 2.5(e) está formado por operaciones que trasladan el cristal y a la vez deslizan la modulación con él. Es decir, para realizar clasificaciones de simetría de las estructuras inconmensurables hay que considerar operaciones de simetría que actúan en un espacio con mayor número de dimensiones que el cristal. Por ejemplo, un cristal tridimensional con una modulación simple estará descrito en un espacio de cuatro dimensiones, tres correspondientes a las dimensiones espaciales y una cuarta referida a la fase de la modulación.

B. Estructura inconmensurable del SBN

Aunque en las primeras descripciones de la estructura del SBN ya se habían introducido desdoblamientos en las posiciones de los átomos de oxígeno (Jamieson y col. 1968), las reflexiones satélites que reflejan el carácter inconmensurable del SBN no fueron observadas hasta 1981 por Schneck y col. (Schneck y col. 1981)

Dichas reflexiones aparecían en las posiciones $\left(h \pm \frac{1+\delta}{4}, k \pm \frac{1+\delta}{4}, l \pm \frac{1}{2}\right)$ con $\delta=0,26(5)$, siendo δ el parámetro de orden de la modulación. (Schneck y col. 1981)

Estas reflexiones presentaban un gran parecido con las observadas previamente en el $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN), lo que lleva a pensar que el carácter inconmensurable es una característica de los materiales con estructura de bronce-tungsteno tetragonal. Dichas reflexiones revelaban que el SBN presenta una modulación doble a lo largo de las direcciones $[110]$ y $[1\bar{1}0]$ y que mantiene la simetría puntual $4mm$. (Schneck y Denoyer 1981)

Los resultados de Schneck y col. fueron confirmados posteriormente por Balagurov y col. mediante medidas de tiempo de vuelo de neutrones. (Balagurov y col. 1987) Estudios posteriores detectaron la dependencia del parámetro de orden δ de la modulación con la estequiometría del cristal (Prokert y col. 1991)

El estudio de la modulación en el superespacio introducido por De Wolff fue hecha por Woike y col. mediante medidas de rayos X. (Woike y col. 2003) Los vectores de modulación q_1 y q_2 que obtuvieron fueron $\vec{q}_1 = \alpha(\vec{a}^* + \vec{b}^*) + 1/2\vec{c}^*$ y $\vec{q}_2 = \alpha(\vec{a}^* - \vec{b}^*) + 1/2\vec{c}^*$, donde \vec{a}^*, \vec{b}^* y \vec{c}^* son los vectores recíprocos de los ejes de la estructura, y $\alpha=0,3075(6)$. Usando estos vectores, todas las reflexiones observadas en el patrón de rayos X pueden indexarse con cinco enteros, $(hklmn)$, que corresponden a la siguiente base de cinco dimensiones: $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}_1 + n\vec{q}_2$.

El primer modelo estructural del carácter inconmensurable del SBN fue establecido por Bursill y col. basándose en las analogías existentes con el BNN (Bursill y Lin 1987; Lin y Bursill 1987). Según este modelo, la modulación de la estructura del SBN consistía básicamente en rotaciones rígidas de los octaedros, provocadas por diferentes secuencias de desplazamientos horarios y antihorarios de átomos de O.

Posteriormente, Woike y col. analizaron en detalle la modulación usando su descripción de las reflexiones satélites en el superespacio. (Woike y col. 2003) Dichos autores establecieron que el origen de la modulación está en la ocupación del sitio A2 por Sr^{2+} y Ba^{2+} , que induce a su vez la modulación en la red de O^{2-} . La estructura modulada del SBN pertenecería al grupo de simetría del superespacio $\text{P4bm}(\text{pp}1/2, \text{p-p}1/2)$.

Según los resultados que obtuvieron, la modulación afectaría principalmente a los átomos de O^{2-} , que pueden estar desplazados hasta $0,5 \text{ \AA}$ de sus posiciones medias. Los átomos de Nb^{5+} sufrirían una modulación no muy fuerte y los átomos de Sr^{2+} situados en los canales A1 no presentarían modulación. Los átomos de Sr^{2+} y Ba^{2+} de los canales A2 no pudieron ser refinados individualmente sino que usaron un átomo efectivo mezcla de ambos. De este modo detectaron una modulación en dicho átomo promedio, que no fueron capaces de interpretar. (Woike y col. 2003)

Para un mejor refinamiento de la estructura, Schaniel y col. recurrieron a la técnica de difracción de neutrones, que es mucho más sensible a las posiciones de los oxígenos que la técnica de rayos X. (Schaniel y col. 2002) Posteriormente Schefer y col. también recurrieron a dicha técnica usando además la descripción en el superespacio de Woike y col. (Schefer y col. 2006) El modelo de la estructura del SBN dado en ambos trabajos es muy similar.

Según sus resultados, el carácter inconmensurable del SBN está relacionado estructuralmente con una inclinación de los octaedros de oxígeno respecto al eje c, debido a lo cual, afecta fundamentalmente a los átomos de oxígeno de la estructura. Entre ellos los que sufren la modulación más fuerte son los que están marcados en la Figura 2.3 como O(4) y O(5). Esto se debe a que los átomos O(4) y O(5) se encuentran en el mismo plano que los cationes Sr^{2+} y Ba^{2+} , que ocupan los canales A1 y A2. La ocupación estadística de estos sitios (sólo 5 de los 6 sitios disponibles están ocupados) provoca que los octaedros adyacentes a ellos se inclinen, dando lugar a la modulación que sufren los átomos O(4) y O(5) en el plano tetragonal ab. Los oxígenos O(1), O(2) y O(3) sufren a su vez una modulación a lo largo del eje c, como reacción a la deformación del octaedro que provoca la modulación de los oxígenos O(4) y O(5).

Aunque los resultados obtenidos con este modelo ajustan de manera satisfactoria la mayoría de las reflexiones satélites que se observan, existen indicaciones según las cuales la estructura podría presentar un segundo tipo de modulación. Sin embargo, los datos experimentales existentes hasta el momento no permiten ir más allá de esta especulación. (Schaniel 2003; Woike y col. 2003; Schefer y col. 2006)

2.2.5. Transiciones de fase

Hasta este momento nos hemos referido exclusivamente a la estructura que los cristales de SBN presentan a temperatura ambiente, es decir, a la estructura de la fase ferroeléctrica. Sin embargo, se sabe que el SBN presenta cambios en su estructura a temperaturas mayores y menores que la ambiente.

El cambio estructural más estudiado es el asociado a la transición de fase ferro-paraeléctrica (a la que de aquí en adelante llamaremos simplemente transición ferroeléctrica), que ocurre a temperaturas por encima de la ambiente, aunque también se han observado anomalías a baja temperatura posiblemente relacionadas con cambios en la estructura inconmensurable.

Dado que el objetivo fundamental del presente trabajo de tesis era la caracterización de los sistemas $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ e $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ durante transiciones de fase, en este apartado presentaremos brevemente dichos cambios estructurales.

A. Transición de fase ferroeléctrica.

A temperatura ambiente, el SBN se encuentra en fase ferroeléctrica, es decir, presenta un valor del vector polarización espontánea, P_s , no nulo, cuya dirección es paralela al eje cristalográfico c , llamado también por ello eje ferroeléctrico.

Desde el punto de vista atómico, esto es posible porque algunos de los átomos se encuentran desplazados en la estructura de tal manera que crean un dipolo eléctrico. En el caso de los bronce-tungstenos tetragonales los átomos que se desplazan son los que se encuentran ocupando los sitios A1, A2, B1, B2 y C (en los pocos casos en los que no está vacío). Concretamente en el SBN, los cationes desplazados son Nb^{5+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} . Estos cationes se encuentran fuera del plano ab, o plano de simetría m, definido por los átomos de oxígeno O(1), O(2) y O(3) (ver Figura 2.3), creando una serie de dipolos, orientados todos en el mismo sentido, con dirección paralela al eje c, que convierten el material en ferroeléctrico.

Una característica importante de los compuestos de SBN es que aquellos con mayor riqueza en Sr presentan un fuerte carácter relaxor.

Los materiales ferroeléctricos relaxores se caracterizan porque, a diferencia de los materiales ferroeléctricos ordinarios, presentan una dependencia significativa de la permitividad eléctrica con la frecuencia (es decir, la posición del pico de la constante dieléctrica depende de la frecuencia del campo eléctrico). La aparición de comportamiento relaxor suele estar asociado a dos factores:

- La existencia de desorden en la red
- La existencia de nanoregiones polares a temperaturas mayores que la temperatura crítica (o temperatura de Curie, T_c)

El carácter relaxor se refleja en que la transición de fase ferro-paraeléctrica presenta un carácter difuso, es decir, no se produce para una temperatura concreta sino en un rango de temperaturas alrededor de la temperatura de Curie que depende de las características del material.

En el SBN, el carácter relaxor es debido a la distribución no uniforme del Sr^{2+} y el Ba^{2+} en los sitios A de la red (de los 6 sitios A disponibles sólo 5 están ocupados). (Cross 1987) Estas vacantes catiónicas se distribuyen aleatoriamente por el cristal, dando lugar a fluctuaciones microscópicas de la composición que provocan una distribución no uniforme de los campos eléctricos locales y, por tanto, una distribución no uniforme de la polarización, que al final se refleja en el ensanchamiento del pico de la constante dieléctrica. Dado que el desorden del material se incrementa con el aumento del contenido en Sr^{2+} , los compuestos más ricos en Sr serán los que presenten un comportamiento más relaxor, mientras que los ricos en Ba^{2+} presentarán un comportamiento más cercano a los ferroeléctricos ordinarios.

En la Figura 2.6 se muestra la variación de la constante dieléctrica con la temperatura para cristales de SBN de distintas estequiometrias. Puede verse que para compuestos con $x(\text{Sr}) > 0,6$ el comportamiento ya es claramente relaxor, y que este comportamiento se va acentuando si se sigue aumentando el contenido en Sr^{2+} . (Glass 1969)

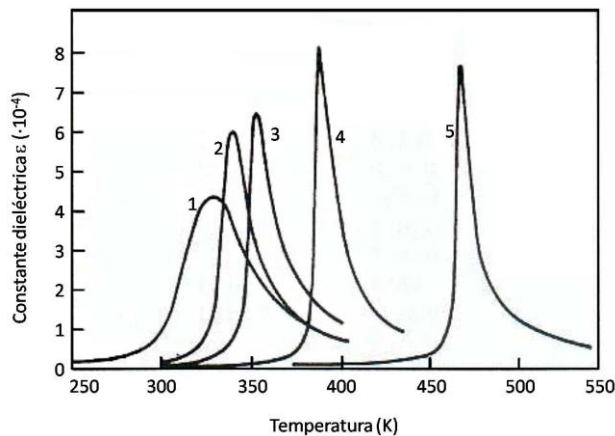


Figura 2.6. Variación de la constante dieléctrica en función de la temperatura para varios compuestos de SBN (1) SBN75, (2) SBN67, (3) SBN (60), (4) SBN48 y (5) SBN25 (Glass 1969)

Otra característica particularmente interesante del SBN como material ferroeléctrico, es que presenta una temperatura de Curie excepcionalmente baja. Su valor varía con la relación $[\text{Sr}]/[\text{Ba}]$ desde $T_c = 293 \text{ K}$ (o 20°C), para el compuesto más rico en Sr^{2+} ($x=0,82$), hasta $T_c = 503 \text{ K}$ (o 230°C) para el compuesto más rico en Ba^{2+} ($x=0,32$) (David y col. 2004), (Figura 2.7). Esta característica convierte al SBN en un material de referencia para el estudio de este tipo de transiciones.

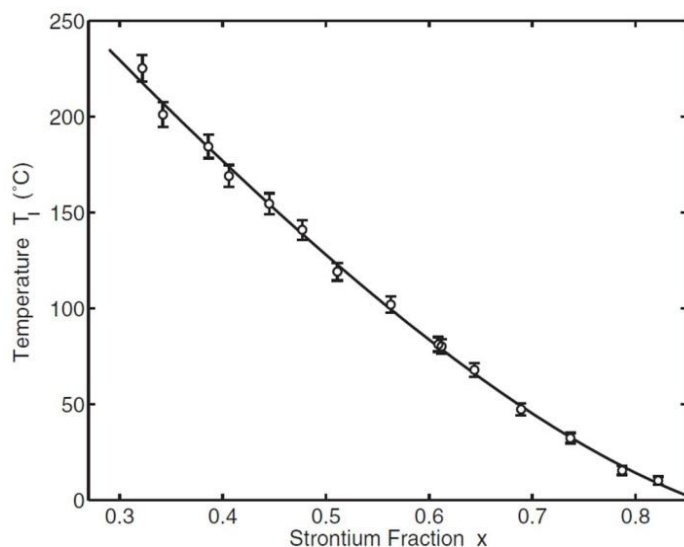


Figura 2.7. Variación de la temperatura de transición del SBN en función del contenido de Sr^{2+} (David y col. 2004)

La transición de fase ferroeléctrica del SBN es una transición de fase de primer orden de tipo desplazativo. Esto quiere decir que, para temperaturas superiores a la temperatura de Curie, los átomos del material se desplazan a lo largo del eje ferroeléctrico del cristal, de tal forma que los dipolos eléctricos que antes daban lugar a la polarización espontánea desaparecen en la fase no polar. Esta fase no polar se conoce como fase paraeléctrica.

El paso de una fase a otra va acompañada de un cambio de simetría en la estructura: en la fase ferroeléctrica el SBN presenta estructura de bronce-tungsteno tetragonal con grupo espacial $P4bm$ y simetría $4mm$, que en la fase paraeléctrica pasa a simetría $4/m\ mm$, que es centrosimétrica. (Jamieson y col. 1968)

Desde el punto de vista atómico, en la fase ferroeléctrica todos los cationes se encontraban desplazados al mismo lado del plano de simetría *m*, generando de este modo dipolos eléctricos. En la fase paraeléctrica los cationes se redistribuyen de la siguiente forma: (Jamieson y Abrahams 1968; Jamieson y col. 1968; Glass 1969)

- Los cationes Sr^{2+} y Ba^{2+} y los Nb^{5+} que ocupan el sitio B1 (que representan el 20% del totalde los iones Nb^{5+}), se colocan en el plano de simetría *m*.
- El 80% de cationes Nb^{5+} restantes, los que ocupan el sitio B2, se distribuyen a ambos lados del plano *m* de forma equiprobable. De esta manera, aunque siguen existiendo dipolos eléctricos, existe compensación entre unos y otros y el material no presenta polarización espontánea a nivel macroscópico, es decir, estamos ante un material no polar.

El desplazamiento de los iones hace que la simetría puntual de los sitios varíe de una fase a otra, como puede observarse en la Tabla 2.2, para el caso de los sitios catiónicos.






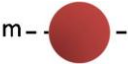

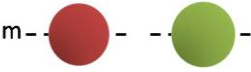
Sitio		Fase ferroeléctrica		Fase paraeléctrica	
		Simetría puntual		Simetría puntual	
B1	Nb^{5+} (20%)	C_{2v}		D_{2h}	
B2	Nb^{5+} (80%)	C_1		C_1	
A1	Sr^{2+}	C_4		C_{4h}	
A2	Sr^{2+} Ba^{2+}	C_s		C_{2v}	

Tabla 2.2. Distribución de los cationes metálicos y simetrías puntuales en las fases ferro y paraeléctrica del SBN.

Esta distribución de los cationes permitirá que existan transiciones dipolares eléctricas de los iones ópticos incorporados a la matriz, tanto en la fase polar como en la fase no polar en aquellos sitios en los que no hay simetría de inversión. (Henderson y Imbusch 1989; García Solé y col. 2005)

Al igual que ocurre con los materiales ferromagnéticos, el valor de la polarización espontánea en función del campo eléctrico aplicado da lugar a un ciclo de histéresis.

La existencia de esa histéresis (o lo que es lo mismo, la dependencia del valor de polarización con la “historia” del material) se manifiesta en la transición de fase ferro-paraeléctrica: cuando se somete al material a un ciclo de calentamiento-enfriamiento desde la fase ferroeléctrica a la fase paraeléctrica, puede observarse que el valor de la polarización durante la transición de fase es distinto si nos encontramos en la etapa de calentamiento o de enfriamiento.

B. Transiciones de fase de baja temperatura

Desde hace años hay controversia sobre la existencia de una segunda transición de fase en el SBN a temperaturas inferiores a aproximadamente 100 K a raíz del trabajo de Xu y col. (Xu y col. 1989) A partir de medidas dieléctricas, piroeléctricas y estructurales, estos autores postularon una transición desde la fase tetragonal (4 mm) a la ortorrómbica o monoclinica (m), apoyándose en la aparición de señales en las direcciones [100] y [110] que están prohibidas en el grupo puntual 4mm tetragonal.

Sin embargo, estudios posteriores no han llegado a confirmar dicha transición. Prokert y col., en su estudio de rayos X de la estructura del SBN39 de 10 a 500 K, observaron pequeños cambios en los parámetros de red a y c en torno a una temperatura de 65 K, pero no tan importantes como los que se detectan cuando se produce un cambio de simetría. (Prokert y col. 1995)

Posteriormente, Ko y col. confirmaron la aparición de anomalías en las señales dieléctricas y piroeléctricas del SBN61. Según sus resultados, el mecanismo responsable de dichas anomalías debe de ser isótropo en el plano ab, estar dominado por un proceso de activación térmica, y ser insensible a las condiciones de polarización, distribución catiónica y número de vacantes. Propusieron dos posibles orígenes: rotaciones de los octaedros de oxígenos, que estarían principalmente restringidos al plano ab (mecanismo que debería reflejarse en la estructura inconmensurable del cristal); o movimientos de salto de portadores de cargas localizados, a bajas temperaturas, entre diferentes vacantes. (Ko y col. 2002)

También se han realizado estudios del posible cambio de estructura mediante espectroscopia Raman. El trabajo de Faria y col. en fibras cristalinas de SBN apoyaba la existencia de una transición de fase por debajo de 100K basándose en cambios en las intensidades relativas de las bandas de bajo número de onda; en la desaparición de una banda de alto número de onda, asociada a la vibración del ión $[\text{NbO}_6]^{7-}$, en la geometría $y(xz)\bar{y}$ y el cambio de energía del mismo fonón en la geometría $y(zz)\bar{y}$; y la aparición de un cambio en la constante dieléctrica a temperaturas semejantes a las del cambio en los modos de baja energía. (Faria y col. 2003) Sin embargo, un estudio posterior de espectroscopia IR no encontró ninguna evidencia de dicha transición. (Buixaderas y col. 2005)

Por último, Schefer y col. estudiaron la estructura del SBN en el rango de temperaturas comprendido entre los 10 y los 500 K y no encontraron evidencias de una transición de fase en la estructura promedio del SBN61. Sin embargo, detectaron cambios en la amplitud de la modulación inconmensurable, que podrían explicar las anomalías observadas en la constante dieléctrica, y serían consistentes con los mecanismos propuesto por Ko y col. (Ko y col. 2002; Schefer y col. 2006)

Para resumir todo lo anterior puede decirse que, aunque la aparición de anomalías en diversas propiedades del SBN a temperaturas por debajo de 100K está ampliamente demostrada, el origen de dichas anomalías permanece sin ser aclarado hasta la fecha.

2.3. Iones ópticamente activos en SBN

Una de las consecuencias del carácter desordenado de la matriz de SBN es que permite la incorporación de impurezas al cristal hasta concentraciones relativamente elevadas, sin que esto produzca cambios importantes en la estructura del material.

Esta propiedad es importante porque los cristales de SBN dopados, principalmente con iones de tierras raras y de metales de transición, presentan mayor interés desde el punto de vista aplicado que los cristales puros. Por una parte, porque permite desarrollar dispositivos que combinen las propiedades de los iones dopantes con las propiedades de la matriz, como es el caso de fósforos luminiscentes o de láseres de estado sólido. (Romero y col. 2000; Rodriguez y col. 2008) Por otro lado, porque está demostrado que los iones de tierras raras y de metales de transición mejoran varias de las propiedades físicas. En particular, los compuestos de SBN dopados con Ce^{3+} y Cr^{3+} son ampliamente utilizados como materiales holográficos, ya que dicho dopaje incrementa hasta en dos órdenes de magnitud el efecto fotorrefractivo. (Megumi y col. 1977; Neurgaonkar y col. 1987; Volk y col. 1997)

La concentración de dopantes también modifica la temperatura de transición ferroeléctrica y el carácter relaxor del SBN, del mismo modo que lo hace el aumento del contenido en Sr^{2+} (es decir, x): haciendo que la primera disminuya y que el segundo aumente. (Liu y Maciolek 1975) Es decir, mediante un dopado adecuado se pueden controlar las propiedades ferroeléctricas del material.

Asimismo, se produce un aumento de la permitividad eléctrica y los coeficientes electroópticos, piezoeléctricos y piroeléctricos del material, y una disminución del campo coercitivo. (Volk y col. 2000; Volk y col. 2001; Granzow y col. 2003)

Otro aspecto interesante, aunque de carácter más fundamental, de incorporar impurezas luminiscentes a la matriz, es que pueden utilizarse como herramienta para caracterizar los cambios estructurales que tienen lugar en el material, como ya se ha demostrado para el caso de la transición de fase ferroeléctrica. (Ramirez, Jaque, y col. 2004; Ramirez, Bausa, y col. 2006)

El primer paso para poder entender los efectos de la incorporación de impurezas en las propiedades del material, es conocer la localización en la red de dicho iones, lo que se describirá brevemente en el siguiente apartado.

2.3.1. Localización en la red de SBN de iones de tierras raras y metales de transición

El sitio que ocupe cada ión en la red de SBN dependerá en principio de la relación entre el tamaño del ión y el tamaño de los sitios disponibles. Debido a esto podemos estar seguros de que el sitio C continuará vacío, ya que tanto el tamaño de los iones de metales de transición como el tamaño de las tierras raras es muy grande comparado con el tamaño de dicho sitio.

Así pues, existen 4 sitios de red catiónicos susceptibles de ser ocupados por los iones ópticamente activos que usualmente se incorporan al SBN: los sitios B1 y B2, totalmente ocupados por iones Nb^{5+} , y los sitios A1 y A2, parcialmente ocupados por Sr^{2+} y Ba^{2+} .

La tendencia que presentan las dos familias de iones que estamos considerando (metales de transición y tierras raras) es distinta.

Los metales de transición parecen mostrar preferencia por introducirse en la red substituyendo a los cationes Nb^{5+} , en los sitios octaédricos B1 y B2, lo que era esperable dado el tamaño de estos iones en comparación con el del Nb^{5+} . (Tabla 2.3) (Gao y col. 2000; Li y col. 2000)

Ión	Radio Iónico (Å) [índice de coordinación]	A1 A2 B1 B2			
Nb ⁵⁺	0,78 [6]			x	x
Sr ²⁺	1,40 [8]	x	x		
Ba ²⁺	1,56 [8]		x		
Co ³⁺	0,685 [6]			x	x
Fe ³⁺	0,690 [6]			x	x
Cr ³⁺	0,755 [6]			x	x
Rh ³⁺	0,805 [6]			x	x
Ce ³⁺	1,283 [8]; 1,15[6]	x			
Pr ³⁺	1,266[8]; 1,13[6]	x	x	x	x
Nd ³⁺	1,249 [8]; 1,123 [6]		x		
Eu ³⁺	1,206[8]; 1,087 [6]	x ^a		x ^b	x ^b
Tm ³⁺	1,134 [8]; 1,020 [6]	¿?	¿?	¿?	¿?
Yb ³⁺	1,125 [8]; 1,008 [6]	x	x	x	x

Tabla 2.3. Radios iónicos y ocupación de los sitios de red de diversos iones de tierras raras y metales de transición.

Estos iones incrementan las propiedades fotorrefractivas del material, como el Cr³⁺, (Neurgaonkar y col. 1989), Co³⁺ que aumentan la velocidad de respuesta de grabado del material (Bogodaev y col. 1998), Fe³⁺ (Rakuljic y col. 1986), Rh³⁺ (Vazquez y col. 1992) etc.

El caso de la localización en la red de los iones trivalentes de tierras raras es más complicado, ya que, como se puede ver en la Tabla 2.3, su tamaño es mayor que el del catión Nb⁵⁺. Debido a esto, en principio, la sustitución se hará preferentemente en los sitios A1 y A2, aunque los iones de menor tamaño también podrán ocupar los sitios octaédricos B1 y B2. En la Tabla 2.3 se encuentran resumida la ocupación de sitios propuesta para distintos iones de metales de transición y tierras raras.

El Ce^{3+} fue el primer dopante con el que se observó el aumento de los coeficientes fotorrefractivos, hasta cuatro órdenes de magnitud mayores que los del SBN sin dopar. (Megumi y col. 1977) Ocupa los sitios de Sr^{2+} y Ba^{2+} , preferentemente el A1. (Woike y col. 1997; Wingbermuehle y col. 2000)

El Nd^{3+} , el ión láser por excelencia, también ocupa únicamente un sitio de red, en esta ocasión el sitio pentagonal A2, según se concluye en un estudio reciente basado en medidas de luminiscencia polarizada y resonancia paramagnética nuclear (EPR). (Molina y col. 2009)

La localización de los iones Eu^{3+} también ha sido investigada en cristales crecidos por diferentes técnicas. Aparentemente el método de crecimiento podría afectar al sitio que ocupa el ión: mientras que en los cristales crecidos por métodos de disolución a alta temperatura se ha propuesto que el sitio favorito para localizarse es el sitio tetragonal A1 (Daldosso y col. 2008), en un trabajo posterior utilizando cristales crecidos por el método de Czochralski, más lentamente y a mayor temperatura que los primeros, se ha demostrado que el Eu^{3+} ocupa principalmente los sitios octaédricos B1 y B2. (Andresen y col. 2008) Sin embargo, la localización de estos iones en la red de SBN es aún una cuestión abierta.

El ión Yb^{3+} , sin embargo, ocupa los cuatro sitios de red debido a su pequeño tamaño. (Ramirez, Bausa, y col. 2006) En el mismo caso están en Pr^{3+} , que ocupa los sitios A1, A2, B1 y B2, (Liu y col. 2004), y el Tm^{3+} , del que se ha demostrado que presenta ocupación multisitio, aunque no se ha determinado de forma precisa si los cuatro sitios están ocupados y qué espectro corresponde a cada sitio. (Caldino y col. 2008)

Los efectos del dopado sobre las propiedades del SBN pueden explicarse de forma intuitiva si se compara el radio iónico de las tierras raras con el del Sr^{2+} y el Ba^{2+} . El hecho de que el de los alcalinotérreos sea mayor implica que la sustitución de estos iones por iones de tierras raras contribuye a descomprimir la red de octaedros. Esto hace la estructura más deformable y capaz de soportar mayores tensiones térmicas y mecánicas. Del mismo modo, se facilita la pérdida de polaridad, lo que explica que el valor de la temperatura de Curie sea menor en los cristales de SBN dopados que en los puros.

Además la ocupación de los sitios de red por estos iones, también hay que considerar que la introducción de iones trivalentes sustituyendo a iones bivalentes o pentavalentes dará lugar a la creación de otros defectos (como vacantes) conduciendo a los mecanismos de compensación de carga en la red. Esto puede provocar la aparición de centros no equivalentes dentro de un mismo sitio, como se ha detectado para el ión Ce^{3+} dentro del sitio A1, (Demirbilek y col. 2009) y se ha sugerido para el Nd^{3+} en el sitio A2. (Molina y col. 2009)

2.3.2. Espectroscopia durante la transición de fase ferro-para eléctrica

La baja temperatura de transición del SBN ha hecho posible el estudio de la evolución con la temperatura de la luminiscencia de diversos iones ópticos a lo largo de la transición de fase ferro-paraeléctrica. Por ejemplo, Ramírez y col. demostraron que diversas características del espectro del Cr^{3+} en SBN, como la anchura de línea, la intensidad y la vida media, eran sensibles a los cambios estructurales que tienen lugar durante la transición de fase. (Ramírez, Jaque, y col. 2004) Sin embargo, las bandas de los metales de transición son muy anchas, lo que dificulta el análisis de la evolución con la temperatura.

Por el contrario, los iones de tierras raras presentan unas características ópticas que les hacen especialmente apropiados para estudiar efectos estructurales locales, o de sitio, en cristales.

Estas propiedades ópticas son debidas a su configuración electrónica: $[\text{Xe}]4f^n6s^2$, con excepción del La, Gd y Lu cuya configuración es $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ con $n=0, 7$ y 14 , respectivamente (correspondientes a la configuración de orbitales f vacía, semillena y llena). (ver Tabla 2.4)

Z	Nombre	Símbolo	Configuración electrónica		Radio Iónico (Å)
			TR	TR ³⁺	
58	Cerio	Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	1,283
59	Praseodimio	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$	1,266
60	Neodimio	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$	1,249
61	Prometio	Pr	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$	1,233
62	Samario	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$	1,219
63	Europio	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	1,206
64	Gadolinio	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	1,193
65	Terbio	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$	1,180
66	Disprosio	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$	1,167
67	Holmio	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	1,155
68	Erbio	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$	1,144
69	Tulio	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	1,134
70	Yterbio	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	1,125
71	Lutecio	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	1,117

Tabla 2.4. Configuraciones electrónicas de las tierras raras neutras y trivalentes y radio iónico octacoordinado.

El estado de oxidación más estable de las tierras raras es el trivalente, así que su configuración electrónica será del tipo $[\text{Xe}] 4f^n$. Esto quiere decir que las propiedades que presentan estos elementos van a depender de los orbitales 4f. Estos orbitales son orbitales con gran poder de penetración y se encuentran apantallados por los orbitales 5s y 5p. Debido a esto, el campo cristalino que sufren los orbitales 4f debido a la interacción con los iones de alrededor es sumamente bajo. Esto se manifiesta en su espectro óptico en forma de líneas estrechas, cuyas características espectrales varían sólo ligeramente al cambiar de matriz. La posición aproximada de estos niveles está recogida en el llamado Diagrama de Dieke, que corresponde a la posición de los distintos estados $^{2S+1}L_J$ en LaCl_3 . (Dieke 1968)

Es principalmente esta finura de líneas la que hace a estos iones apropiados para seguir los cambios que tienen lugar en el cristal durante la transición de fase.

En el caso de los iones de tierras raras, se ha estudiado el efecto de la transición de fase ferroeléctrica en la luminiscencia de los iones Nd^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} y Tm^{3+} . Como puede verse en la Figura 2.8, el efecto de la transición de fase sobre el espectro de emisión depende del ión. En el caso del Yb^{3+} y el Tm^{3+} (Figura 2.8 (a) y (b)) se observa que el paso de la matriz de la fase ferroeléctrica a la fase paraeléctrica implica una reducción de la intensidad de emisión de las transiciones respectivas ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ en el caso del Yb^{3+} , y $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ en el caso del Tm^{3+}). Por el contrario, la intensidad de emisión de las otras transiciones representadas, $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$ del Eu^{3+} y $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ del Nd^{3+} , permanece igual en ambas fases. (Figura 2.8 (c) y (d))

Esta diferencia de comportamiento entre unos iones y otros tiene su origen en la distinta distribución de estos iones en los sitios de red del SBN. Como puede verse en la Tabla 2.3, los iones Nd^{3+} y Eu^{3+} están distribuidos en la red ocupando principalmente un único sitio, el A2, en el caso del Nd^{3+} (Molina y col. 2009) y el B2 en el caso del Eu^{3+} (Andresen y col. 2008), mientras que tanto el Yb^{3+} como el Tm^{3+} ocupan varios sitios de red. (Ramirez, Bausa, y col. 2006; Caldino y col. 2008)

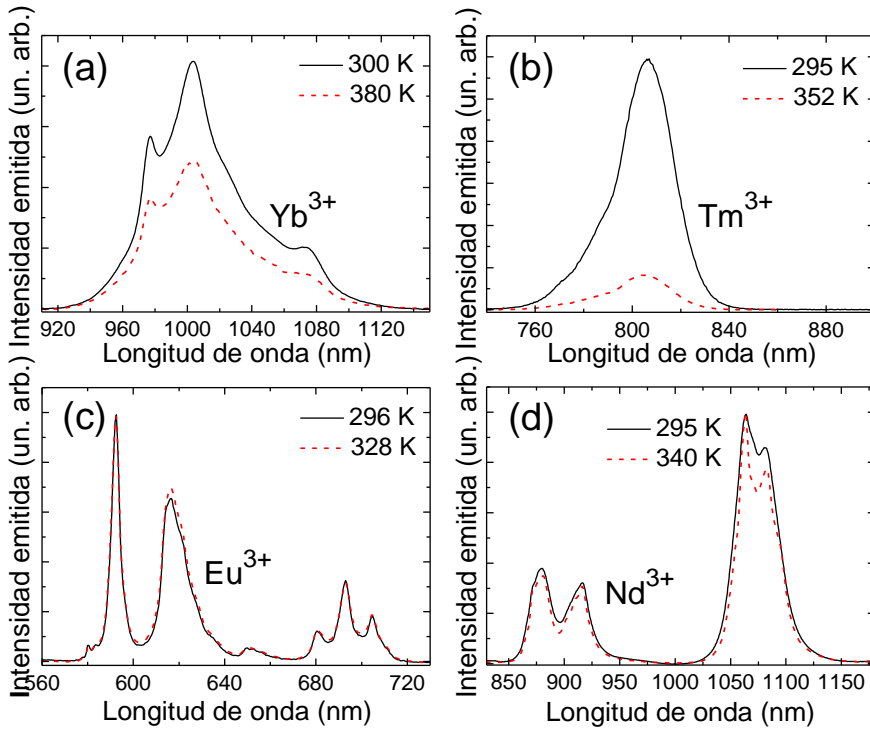


Figura 2.8. Espectros de emisión de iones de tierras raras a dos temperaturas, por debajo y por encima de la transición de fase. (Caldino y col. 2008)

Según la teoría que explica la transición de fase que sufre el SBN, y que se encuentra esquematizada en la Tabla 2.2, tres de los cuatros sitios de red cambian su simetría puntual al pasar de la fase ferroeléctrica a la fase paraeléctrica: el B1 cambia su simetría de C_{2v} a D_{2h} , el A1 de C_4 a C_{4h} y el A2 de C_s a C_{2v} . De estas tres nuevas simetrías, la D_{2h} y la C_{4h} presentan simetría de inversión, lo que quiere decir que los iones que ocupen los sitios A1 y B1, producirán emisiones de tipo dipolar magnético (es decir, emisiones débiles) en la fase paraeléctrica.

Esto concuerda con la ocupación de sitios de red presentada anteriormente (Tabla 2.3). Los iones que cuya luminiscencia decae en la fase paraeléctrica, es decir, el Yb^{3+} y Tm^{3+} , presentan una ocupación multisitio (A1, A2, B1 y B2, en el caso del Yb^{3+} y sin identificar de momento, pero múltiple, para el caso del Tm^{3+}). La luminiscencia de la fracción de iones que ocupan los sitios A1 y B1 se inhibirá en la fase paraeléctrica, lo que explica la menor intensidad que se observa en dicha fase (Figura 2.8 (a) y (b)). Por el contrario, los iones Nd^{3+} ocupan mayoritariamente un único sitio de red (el pentagonal A2). Dado que estos sitios no presentan simetría de inversión en la fase paraeléctrica, la luminiscencia de estos iones es insensible al cambio de fase. (Figura 2.8 (c)) El hecho de que el Eu^{3+} tampoco presente sensibilidad a la transición de fase, Figura 2.8 (d), estaría de acuerdo con una ocupación mayoritaria del sitio B2 por dicho ión. Sin embargo, la evolución de la espectroscopia del Eu^{3+} durante la transición de fase es todavía un problema abierto. En realidad, los cambios más claros, que además pueden ser elegidos como ejemplos comparativos, son los sistemas $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ y $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$.

La intensidad emitida no es el único parámetro que se ve afectado por la transición de fase ferroeléctrica. Se ha demostrado que también la forma de banda y la vida media de los iones sensibles a la transición sufren variaciones debidas al cambio de estructura que tiene lugar durante la transición de fase ferroeléctrica. (Ramirez, Jaque, y col. 2004; Ramirez, Bausa, y col. 2006)

La variación de las características de la emisión con la temperatura reproduce la histéresis térmica asociada a la transición de fase ferroparaeléctrica. Este comportamiento, que implica que el valor de la intensidad emitida (o cualquier otro parámetro de la emisión, como la vida media, o la forma espectral) presente dos valores posibles para un mismo valor de la temperatura, se conoce como biestabilidad óptica. Un ejemplo puede verse en la Figura 2.9.

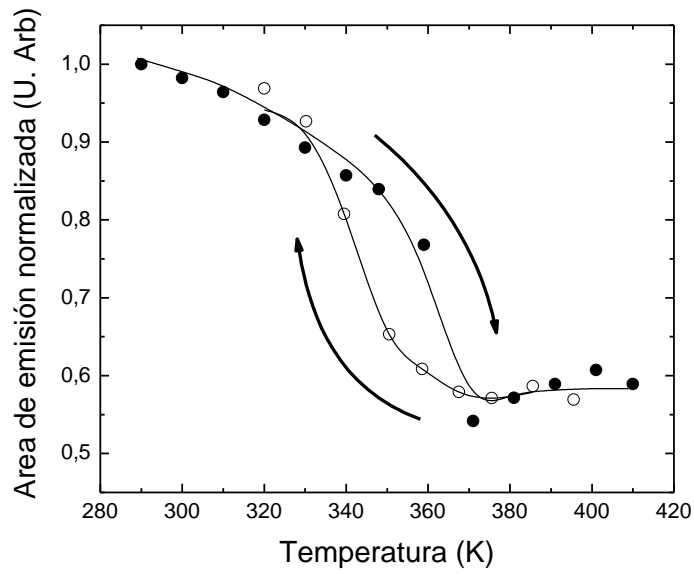


Figura 2.9. Intensidad emitida (área bajo el espectro de emisión) en función de la temperatura de la muestra. Los círculos cerrados (●) corresponden al calentamiento y los abiertos (○) al enfriamiento. (Ramírez, Bausa, y col. 2006)

2.4. Oscilación láser

Al igual que otros materiales ferroeléctricos, el SBN no presenta unas características especialmente notables como matriz láser. Su interés proviene de la posibilidad de combinar la ganancia láser con las buenas propiedades no lineales y electroópticas del SBN, su desorden estructural y su baja temperatura de transición:

- La combinación de iones láser y los altos coeficientes no lineales puede conducir a la obtención de láseres de estado sólido autodobladores y autosumadores de frecuencias.
- La baja temperatura de transición unida a la histéresis térmica del material durante la transición de fase puede dar lugar a dispositivos láser biestables.
- El desorden asociado a la matriz de SBN se traduce en un fuerte ensanchamiento de los niveles de energía de los iones incorporados al cristal. Esto hace del SBN una matriz muy apropiada de cara a la obtención de radiación láser sintonizable y pulsada.

Sin embargo, a pesar de su interés, hasta el inicio de este trabajo de tesis doctoral, no se había demostrado oscilación láser más que en el sistema SBN dopado con Nd^{3+} .

2.4.1. El sistema láser Nd^{3+} : SBN

El ión Nd^{3+} es posiblemente el ión de tierra rara más utilizado para el desarrollo de láseres de estado sólido, debido a sus buenas características espectroscópicas para dicha aplicación. En primer lugar, el Nd^{3+} opera como láser de 4 niveles, lo que facilita la obtención de la condición de inversión de población. En segundo lugar, posee una separación en energías relativamente grande entre los niveles inicial y final de la emisión láser. Por último, los tiempos de relajación del nivel emisor son relativamente grandes comparados con los del nivel final.

En la Figura 2.10 está representado el esquema de los estados $^{2S+1}L_J$ de las emisiones láser del Nd^{3+} . El bombeo óptico suele realizarse de manera resonante desde el estado fundamental $^4I_{9/2}$ a los estados $^4F_{7/2}$, $^4F_{5/2}$ o $^4F_{3/2}$ (que corresponden a longitudes de onda en torno a 750, 800 u 880 nm respectivamente). El estado metaestable desde el que se producen las emisiones láser es el $^4F_{3/2}$ y los posibles estados finales son $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ y $^4I_{15/2}$, que dan lugar a emisiones láser en torno a 900, 1060, 1340 y 1850 nm respectivamente.

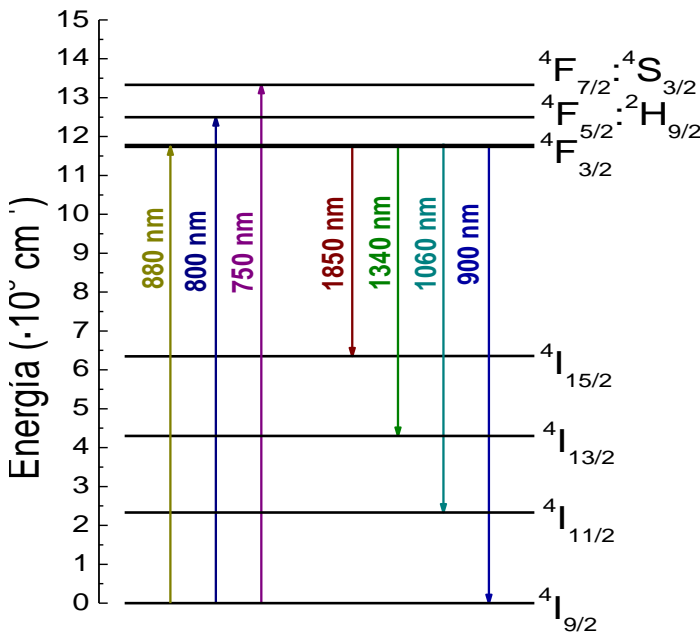


Figura 2.10. Esquema de niveles implicados en la oscilación láser del ión Nd^{3+} .

La oscilación láser en el sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ fue publicada por primera vez por Romero y col. para la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (longitud de onda entorno a 1060 nm). El bombeo se realizó usando un láser de Ti:Zafiro a una longitud de onda en torno a 800 nm. El cristal se situó con su eje ferroeléctrico, eje c, perpendicular al eje de la cavidad láser. (Romero y col. 2000)

Al igual que ocurre con la emisión espontánea, las características del espectro láser están fuertemente influidas por las características de la matriz de SBN, especialmente por su desorden estructural. Esto se manifiesta en unas bandas de emisión especialmente anchas, como se muestra en la Figura 2.11 en comparación con el espectro de emisión del $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$, lo que permite obtener emisión oscilación láser simultánea en varias longitudes de onda, concretamente 1064 y 1082 nm, que es donde la sección eficaz de emisión presenta máximos. (Romero y col. 2001)

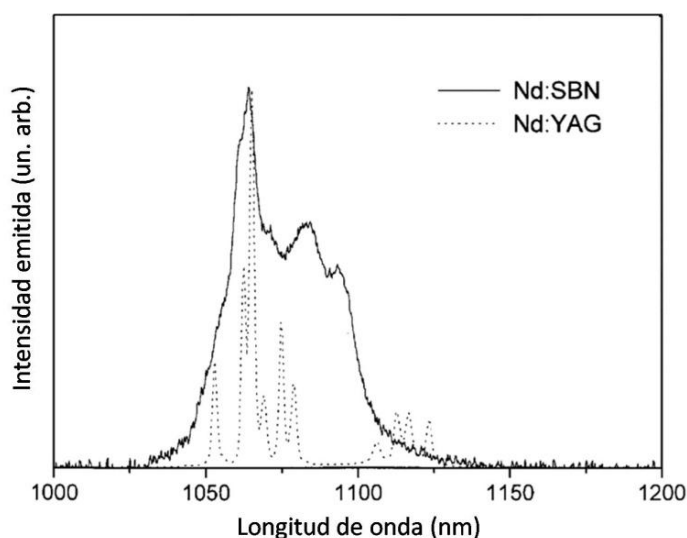


Figura 2.11. Espectros de emisión de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ del ión Nd^{3+} en un cristal de SBN y otro de YAG (Romero y col. 2000)

Sin embargo, en contra de lo que podía esperarse, el desorden de la estructura no implica unas mayores pérdidas internas en el cristal, ya que en el mismo trabajo de Romero y col. se estimó su valor en un $1,3\% \text{ cm}^{-1}$, valor semejante al de otros cristales láser como el Nd:YAG, cuyas pérdidas se estiman en torno al $1\% \text{ cm}^{-1}$. (Romero y col. 2001)

El umbral láser que se obtuvo fue de unos 50 mW, que es un valor alto comparado con los umbrales de cristales de Nd:YAG en condiciones semejantes. Sin embargo, este valor es suficientemente pequeño para obtener oscilación láser bajo bombeo con diodo de baja intensidad, como se demostró posteriormente. (Ramírez, Romero, y col. 2005)

En ese trabajo también se demostró la posibilidad de obtener emisión láser para las dos orientaciones posibles del cristal: con el eje ferroeléctrico del cristal situado en dirección perpendicular al eje de la cavidad, y con dicho eje en dirección paralela al eje de la cavidad.

En cuanto al valor de la eficiencia láser, en todos los trabajos mencionados se encontraron valores en torno al 3%, que es sustancialmente menor que los obtenidos para otros láseres de Nd^{3+} en condiciones similares, para los que la eficiencia suele presentar valores semejantes al 10%. Esto es debido al fuerte ensanchamiento inhomogéneo que presenta el Nd^{3+} en esta matriz.

Sin embargo, el gran ensanchamiento de los niveles de energía de los iones al ser incorporados en la matriz de SBN presenta también aspectos positivos. En primer lugar, porque permite el uso de láseres de diodo como fuente de bombeo sin necesidad de una estabilización crítica de la longitud de onda. En segundo lugar, porque la presencia de bandas anchas de emisión es una de las condiciones necesarias para obtener láseres con longitud de onda sintonizable.

En el caso concreto del Nd^{3+} :SBN ha sido posible sintonizar la emisión láser de dicho ión de manera continua desde 1050 nm hasta 1093 nm (Ramirez, Romero, y col. 2005) Este rango de sintonizabilidad de 43 nm es excepcionalmente extenso para láseres de estado sólido basados en Nd^{3+} , en el que se ha publicado la posibilidad de obtener sintonización de la radiación láser pero en un intervalo de longitudes de onda menos extenso, como puede verse en la Tabla 2.5.

Material	Rango de sintonización (nm)	Fuente de bombeo	
Nd ³⁺ :LNA	1078-1086	Láser de Ar ⁺	(Schearer y col. 1986)
Nd ³⁺ :LiNbO ₃	1082-1086	Láser de Kr ⁺	(Schearer y col. 1987)
Nd ³⁺ :vidrio	1056-1070	Diodo	(Nachman y col. 1990)
Nd ³⁺ :Y ₂ O ₃	1070-1082	Diodo	(Yoda y col. 2004)
Nd ³⁺ :LNA	1046-1090	Diodo	(Cassimi y col. 1987; Cavalli y col. 1999)
Nd ³⁺ :K ₃ F ₁₀	1058-1066	Diodo	(Dubinskii y col. 1998)
Nd ³⁺ :CaSGG	1060-1063	Diodo	(Cavalli y col. 1999)
K ₅ Nd(MoO ₄) ₄ *	1063-1068	Titanio-Zafiro	(Fernandez y col. 2003)
Rb ₅ Nd(MoO ₄) ₄ *	1063-1068	Titanio-Zafiro	(Fernandez y col. 2004)
Nd ³⁺ :SBN	1050-1093	Diodo	(Ramirez, Romero, y col. 2005)

* Rangos de sintonizabilidad sin elementos adicionales en la cavidad láser (self-tuning).
Oscilación láser en régimen pulsado.

Tabla 2.5. Rango de sintonizabilidad para láseres de Nd³⁺ en distintas matrices.

2.4.2. El sistema láser Nd³⁺:SBN durante la transición de fase

Del mismo modo que se ha estudiado el efecto de la transición de fase ferroeléctrica de la matriz de SBN sobre las características de emisión la espontánea de distintos iones ópticos dopantes (apartado 2.3.2), es posible estudiar su efecto sobre las características de la emisión estimulada.

En el caso del estudio de la emisión espontánea es necesario acoplar al equipo de luminiscencia un sistema que permita elevar la temperatura de la muestra de forma controlada, para llevar al sistema desde la fase ferroeléctrica a la fase paraeléctrica.

Por el contrario, en el caso del estudio de la radiación láser, las altas densidades de potencia existentes en la cavidad durante la acción láser, unido al hecho de que la temperatura de transición de fase del SBN es excepcionalmente baja, hace posible conducir al sistema desde la fase ferroeléctrica hasta la fase paraeléctrica exclusivamente por medio del calentamiento inducido por el bombeo óptico.

Por este método, Ramírez y col. observaron el efecto de la transición de fase ferroeléctrica sobre la emisión láser correspondiente a la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ en el sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$. (Ramírez, Jaque, y col. 2005)

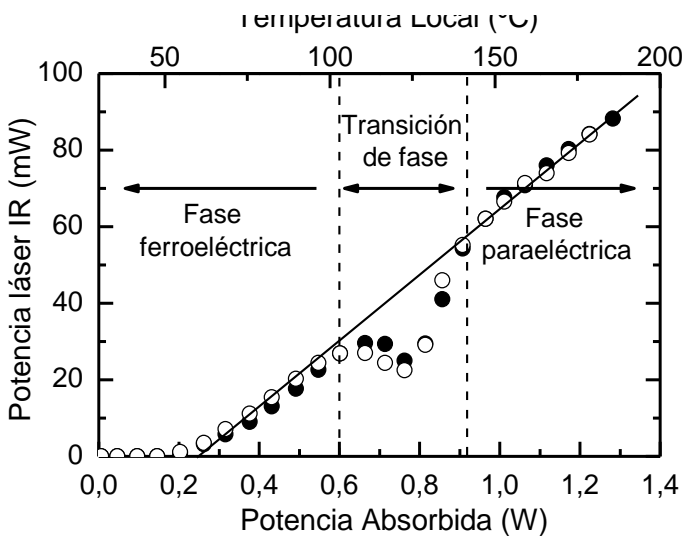


Figura 2.12. Curva de ganancia láser en el sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN47}$. ● Potencia láser al aumentar la potencia del láser de bombeo; ○ potencia láser al disminuir la potencia del láser de bombeo. (Ramírez, Jaque, y col. 2005)

Como se ve en la Figura 2.12, en dicho trabajo se observó que la curva de ganancia láser perdía su comportamiento lineal al llegar a un cierto valor de potencia absorbida, para recuperarlo posteriormente. Calculando la temperatura máxima local en la muestra, se vio que el rango de potencias en los que se observaba un comportamiento no lineal correspondía a las temperaturas de transición de fase de la muestra. Es decir, el calentamiento inducido por el aumento de la potencia de bombeo, conducía al volumen iluminado de la muestra desde la fase ferroeléctrica, donde se observa un comportamiento lineal, hasta las temperaturas de transición, en las que se observa una depresión en la curva de ganancia. Finalmente, al continuar aumentando la potencia de bombeo, se conduce a la muestra a la fase paraeléctrica, en la que se recupera el comportamiento lineal.

Este comportamiento tiene dos posibles explicaciones. En primer lugar, podría pensarse que se debe a cambios en las propiedades espectroscópicas del ión láser durante la transición de fase. Sin embargo, esta razón debe ser descartada ya que, como se ha comentado anteriormente, la espectroscopia del ión Nd^{3+} es insensible a los cambios estructurales que sufre la matriz de SBN cuando pasa a la fase paraeléctrica (apartado 2.3.2).

La segunda posible razón es la aparición de cambios en el solapamiento espacial de los haces láser y de bombeo durante la transición de fase. Para apoyar esta causa se registró la distribución espacial del modo laser para varias potencias de bombeo correspondientes a temperaturas inferiores, similares y posteriores a la temperatura de transición de fase. (Figura 2.13)

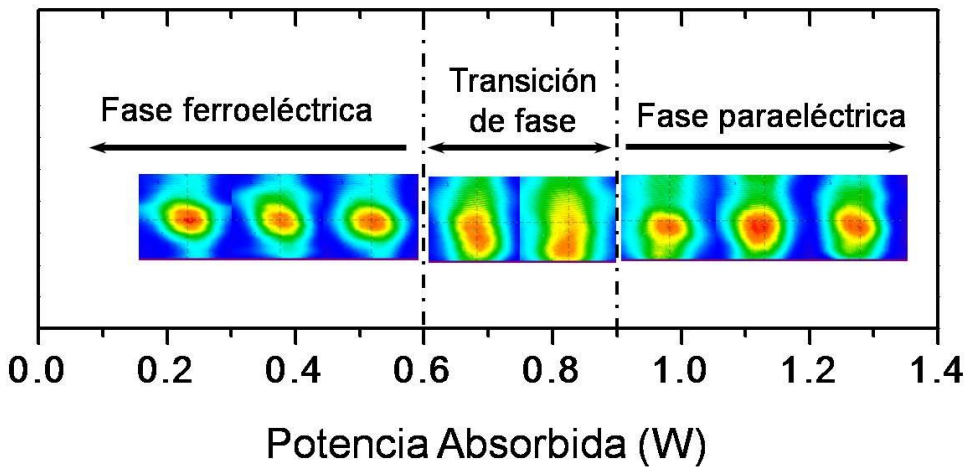


Figura 2.13. Distribución espacial del modo láser de Nd³⁺: SBN para diferentes potencias de bombeo. (Ramirez, Jaque, y col. 2005)

En dicha Figura 2.13, se observa como el haz láser presenta forma más o menos gaussiana por encima y por debajo de la temperatura de transición de fase pero que sufre sensibles deformaciones mientras la misma toma lugar. Como causa posible de la deformación se proponía la fuerte dependencia con la temperatura del coeficiente termoóptico del SBN (dn/dT , siendo n el índice de refracción), que da lugar a efectos de enfoque y desenfoque de los haces, y por tanto, a una pérdida de eficiencia láser.

Sin embargo, dicho trabajo dejaba abiertos varios interrogantes sobre el origen de la deformación del haz, sobre cuál o cuáles de los haces implicados en el proceso de emisión sufre la deformación y sobre la dependencia de este efecto con otros parámetros de la emisión láser, como puede ser la polarización del haz de bombeo. En el presente trabajo de tesis se ha realizado un estudio detallado de este fenómeno, y se ha dado respuesta a estas cuestiones.

2.5. Generación de segundo armónico

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, uno de los aspectos de interés del SBN desde el punto de vista aplicado, es que es un material que presenta valores de los coeficientes no lineales especialmente elevados. Esto lo convierte en un excelente conversor de frecuencias, como se ha demostrado con anterioridad. (Molina y col. 2008)

En este apartado vamos a realizar una breve descripción de en qué consisten los procesos de conversión de frecuencias, y de cómo son esos procesos en el caso del SBN.

2.5.1. Procesos de generación de segundo armónico

Cuando una onda electromagnética, como es la luz, se propaga por un medio dieléctrico, la respuesta de dicho medio al campo eléctrico de la onda es la aparición de una onda de polarización. Para campos eléctricos de intensidad moderada, la polarización que se induce es proporcional al campo eléctrico que se está propagando:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi \vec{E}(t)$$

Ecuación 2.1. Respuesta lineal de un medio dieléctrico a un campo eléctrico.

donde $\vec{P}(t)$ es la polarización inducida en el medio, ϵ_0 la permitividad eléctrica del vacío, χ la susceptibilidad dieléctrica del medio y $\vec{E}(t)$ el campo eléctrico de la onda que se propaga.

Sin embargo, cuando la intensidad del campo eléctrico es muy elevada, como sucede cuando se utilizan fuentes de luz láser, la respuesta del medio deja de ser proporcional al campo eléctrico. En ese caso la polarización puede describirse como una serie de potencias, añadiendo a la Ecuación 2.1 términos no lineales del campo eléctrico, es decir:

$$\begin{aligned}\vec{P}(t) &= \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \dots] \\ &= \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \vec{P}^{(3)}(t) + \dots\end{aligned}$$

Ecuación 2.2. Respuesta no lineal de un medio dieléctrico a un campo eléctrico.

donde $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal del medio, $\chi^{(2)}$ la susceptibilidad de segundo orden, $\chi^{(3)}$ la susceptibilidad de tercer orden y así sucesivamente, siendo en general $\chi^{(1)} \gg \chi^{(2)} \gg \chi^{(3)} \dots$. Cada $\chi^{(n)}$ es un tensor de rango $n+1$, el valor de cuyos elementos depende de las características del material. Así, por ejemplo, $\chi^{(2)}$ es idénticamente cero en estructuras que presentan simetría de inversión.

Los procesos de generación de frecuencias que vamos a considerar en este trabajo, los de generación de segundo armónico, están asociados a la existencia de un $\chi^{(2)}$ no nulo.

Formalmente, $\chi^{(2)}$ es un tensor real de rango 3, cuyas componentes se expresan como $\chi_{i,j,k}^{(2)}$ donde i, j, k representan las coordenadas cartesianas de la polarización. Es decir, es un tensor de orden $3 \times 3 \times 3$. Sin embargo, sus propiedades de simetría limitan el número de elementos independientes y distintos de cero, lo que permite reducirlo a otro tensor de orden 2, que se conoce como tensor de coeficientes no lineales d . Estos tensores, d y $\chi^{(2)}$, están relacionados de la forma:

$$d_{i,j,k} = \frac{1}{2} \chi_{i,j,k}^{(2)}$$

Ecuación 2.3. Tensor de coeficientes no lineales.

La ventaja de esta expresión, es que el tensor d es simétrico en sus dos últimos índices, de manera que puede usarse la siguiente notación contraída:

$d_{i,j,k}$	\rightarrow	$d_{i,l}$
d_{i11}	\rightarrow	d_{i1}
d_{i22}	\rightarrow	d_{i2}
d_{i33}	\rightarrow	d_{i3}
$d_{i23}; d_{i32}$	\rightarrow	d_{i4}
$d_{i13}; d_{i31}$	\rightarrow	d_{i5}
$d_{i12}; d_{i21}$	\rightarrow	d_{i6}

Tabla 2.6. Contracción de índices del tensor d según la condición de Kleinman.

De esta forma pasamos a un tensor de orden 3x6, que puede expresarse en forma matricial del siguiente modo:

$$d_{il} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$$

Ecuación 2.4.

Al igual que el tensor $\chi^{(2)}$, el tensor d , viene definido por las características del medio en el que se propaga la onda. En consecuencia, las propiedades de simetría de dicho medio se verán reflejadas en la simetría de estos tensores.

El SBN en fase ferroeléctrica presenta simetría 4mm. Esta simetría implica que muchos de los elementos del tensor $\chi^{(2)}$ sean nulos, exceptuando los que se detallan en la Tabla 2.7:

χ_{iki}	=	χ_{jkj}
χ_{iik}	=	χ_{jjk}
χ_{kii}	=	χ_{kjj}
χ_{kkk}		

Tabla 2.7. Elementos no nulos del tensor $\chi^{(2)}$ en simetría 4mm.

Así que el tensor de coeficientes no lineales del SBN, tendrá la forma:

$$d_{il} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Ecuación 2.5. Tensor de coeficientes no lineales para medios con simetría 4mm.

Al igual que otras muchas propiedades del SBN, el valor de los coeficientes d_{ij} depende del contenido de Sr del material. Esto puede verse en el trabajo de Landort y col. (Landort 1981), cuyos valores medidos de los coeficientes no lineales del SBN se encuentran recogidos en la Tabla 2.8.

	$d_{31} \text{ (pm}\cdot\text{V}^{-1}\text{)}$	$d_{33} \text{ (pm}\cdot\text{V}^{-1}\text{)}$
SBN50	4,9	12,85
SBN75	5	8

Tabla 2.8. Coeficientes no lineales del SBN según la referencia (Landort 1981)

Dado que este tensor presenta elementos no nulos, cuando un haz de luz de suficiente intensidad se propague por un cristal de SBN aparecerán efectos no lineales, como respuesta del medio al campo eléctrico de la onda, y estos efectos podrán describirse usando el tensor de coeficientes no lineales de la Ecuación 2.5.

En la fase paraeléctrica, el SBN presenta simetría 4/m mm que es centro-simétrica. Esto obliga a que todos los elementos del tensor $\chi^{(2)}$ sean nulos, y por tanto, también lo serán los del tensor de coeficientes no lineales. Es decir, en esta fase no tendrán lugar efectos no lineales de orden dos.

Entre todos los efectos no lineales posibles, nosotros vamos a centrarnos en el de generación de segundo armónico (SHG).

La generación de segundo armónico consiste en la aparición de una onda cuya frecuencia es el doble de la frecuencia de la onda incidente. Desde el punto de visto corpuscular, este proceso puede representarse como la suma de dos fotones de la misma energía, o lo que es lo mismo, de la misma frecuencia ω , para dar lugar a un fotón con el doble de energía, es decir, con frecuencia 2ω .

La expresión de onda de polarización inducida en el material en este proceso sería:

$$\vec{P}^{(2)}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2(\omega)$$

Ecuación 2.6. Expresión vectorial de la onda de polarización de SH.

que en forma matricial, para medios con simetría 4mm, tiene la forma:

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)}(2\omega) \\ P_y^{(2)}(2\omega) \\ P_z^{(2)}(2\omega) \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{pmatrix}$$

Ecuación 2.7. Expresión matricial de la onda de polarización de SH.

De esta expresión puede deducirse que la generación de segundo armónico depende fuertemente de la orientación del medio y de la polarización del campo eléctrico de la onda incidente.

Hasta este punto hemos considerado únicamente la onda de polarización generada por un volumen diferencial del material. En la práctica, cada volumen diferencial del material no lineal generará ondas de segundo armónico que interferirán unas con otras. Debido a la dispersión natural que presentan los materiales, las ondas generadas en distintos puntos del material presentarán cierto desfase, lo que impedirá que interfieran de forma estrictamente constructiva, disminuyendo de este modo la eficiencia del proceso.

La intensidad de segundo armónico generada después de atravesar una longitud L de material, $I(2\omega, L)$, tendrá la expresión:

$$\frac{I(2\omega, L)}{I(\omega, 0)} = \tanh^2 \left\{ \left[8d_{ef}^2 \eta^3 \omega^2 I(\omega, 0) \right]^2 \frac{L}{2} \right\} \left[\frac{\sin\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\frac{\Delta k L}{2}} \right]^2$$

Ecuación 2.8. Eficiencia de generación de SH.

donde d_{ef} es el coeficiente no lineal de relevancia en la configuración que estemos considerando, η es la impedancia óptica del medio y Δk el desfase entre las ondas fundamental y de segundo armónico.

El segundo factor, que depende del desfase entre las ondas fundamental y de segundo armónico, da a esta función el comportamiento oscilante que se ve en la Figura 2.14. Para caracterizar esta oscilación se define una cantidad llamada longitud de coherencia, l_c : la longitud de cristal para la cual las ondas fundamental y de segundo armónico se encuentran desfasadas π radianes¹.

Matemáticamente la longitud de coherencia tiene la siguiente expresión:

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta k}$$

Ecuación 2.9. Expresión matemática de la longitud de coherencia.

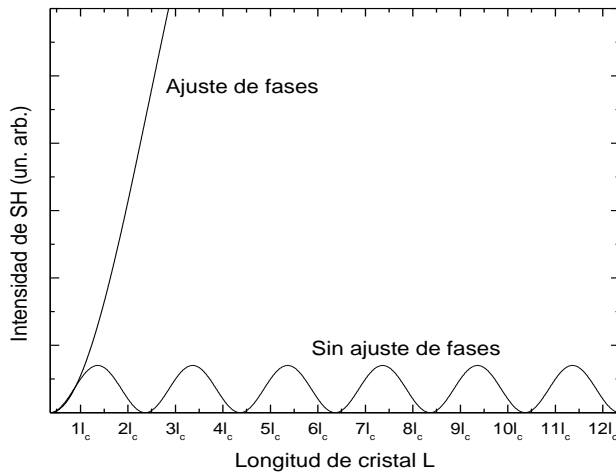


Figura 2.14. Eficiencia de generación de segundo armónico en condición de ajuste de fases y fuera de dicha condición.

¹ Es posible encontrar también la longitud de coherencia definida como la longitud en la que las ondas fundamental y de segundo armónico se encuentran desfasadas 2π radianes. En ese caso su expresión matemática sería: $l_c = \frac{2\pi}{\Delta k}$

Este comportamiento oscilante desaparece cuando ambas ondas se propagan en fase, es decir cuando $\Delta k = 0$. Entonces, el segundo término de la parte derecha de la Ecuación 2.8, se hace igual a L y se obtiene generación de segundo armónico eficiente, como se observa en la Figura 2.14.

Para que las ondas fundamental y de segundo armónico se propaguen en fase es necesario que los índices de refracción asociados a sus frecuencias respectivas sean iguales. En un material isótropo esto no es posible, ya el índice de refracción es una función monótona creciente con la frecuencia de la luz y, por tanto, siempre tomará valores distintos para las frecuencias ω y 2ω .

Esto se soluciona recurriendo a materiales birrefringentes, en los que el índice de refracción depende de la dirección de propagación. Por ello, este método se llama ajuste de fases birrefringente.

A. Ajuste de fases birrefringente

El fenómeno de birrefringencia se presenta en cristales de todas las simetrías excepto la cúbica. Existen dos clases de materiales birrefringentes: los uniaxiales, que tienen dos índices de refracción principales distintos, y que incluyen a los materiales con simetría tetragonal, hexagonal y trigonal; y los biaxiales, en los que existen tres índices de refracción principales diferentes y que incluye los cristales con simetría ortorrómbica, monoclinica y triclinica.

El índice de refracción es una magnitud que se deriva del tensor susceptibilidad lineal, que es un tensor de rango 2. Por ello, el índice de refracción puede visualizarse como un elipsoide, que en su forma más general puede tener tres ejes de longitudes distintas y orientadas en direcciones arbitrarias. Sin embargo, al igual que ocurría con el tensor $\chi^{(2)}$, la simetría de la red impone condiciones a la simetría de este elipsoide. En el caso de los materiales uniaxiales la orientación de los ejes es fija y el elipsoide presenta simetría de rotación.

El vector de onda del haz de luz que se propaga por el material define un plano perpendicular a él por el centro del elipsoide. La intersección de este plano con el elipsoide da lugar a una elipse, las direcciones de cuyos ejes definen las dos direcciones posibles de polarización del haz de luz (o equivalentemente, los ejes ópticos del material), y sus longitudes los valores de los índices de refracción principales del material.

En materiales uniáxicos, cuando la luz se propaga a lo largo de uno de dichos ejes, el haz de luz ve siempre el mismo índice de refracción, independientemente de su polarización. Dicho eje recibe el nombre de eje ordinario, y el índice de refracción asociado a él índice de refracción ordinario, n^o . El eje perpendicular a él y el índice de refracción asociados reciben el nombre de eje e índice extraordinario, n^e . Es decir, n^e y n^o definen los valores máximo y mínimo que puede tomar el índice de refracción en el material. Esta dependencia direccional del índice de refracción está representada en la Figura 2.15. Dependiendo de los valores relativos de n^o y n^e se definen a su vez dos tipos de materiales: uniáxicos positivos, que cumplen $n^e > n^o$; y uniáxicos negativos, en los que $n^e < n^o$.

En este tipo de materiales birrefringentes puede ser posible conseguir que las ondas fundamental y de segundo armónico viajen en fase, siempre que exista una dirección de propagación respecto al eje óptico en la que se satisfaga una de las siguientes condiciones:

$$n_{\omega}^o = n_{2\omega}^e \quad (a)$$

$$n_{\omega}^o + n_{\omega}^e = 2n_{\omega}^e \quad (b)$$

Ecuación 2.10. Condiciones de ajuste de fase birrefringente (a) de tipo I, (b) de tipo II

La dirección en la que se satisface la condición de ajuste de fases se encuentra representada en la Figura 2.15.

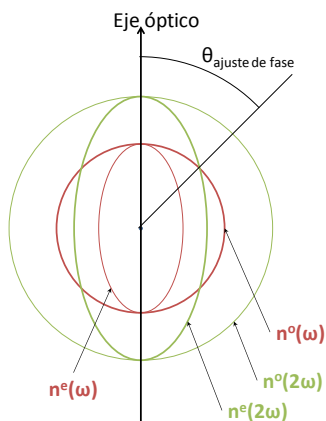


Figura 2.15. Ajuste de fases birrefringente de tipo I

Sin embargo, estas condiciones pueden satisfacerse o no, dependiendo de la birrefringencia del material (o lo que es lo mismo, la diferencia de valores entre n^o y n^e , $\Delta n = n^o - n^e$). Como puede verse en la Figura 2.16, una birrefringencia elevada facilita exista una dirección en la que se cumpla la condición de ajuste de fases mientras que una birrefringencia baja lo impide. En dicha figura se muestra la dependencia de los índices de refracción ordinario, n^o , y extraordinario, n^e , con la longitud de onda, para dos casos (imaginarios) distintos. En el primer caso Figura 2.16 (a), es posible buscar una dirección θ donde el índice ordinario a 1000 nm sea igual al índice extraordinario a 500 nm, mientras que en el caso de (b) no es posible dada la baja birrefringencia.

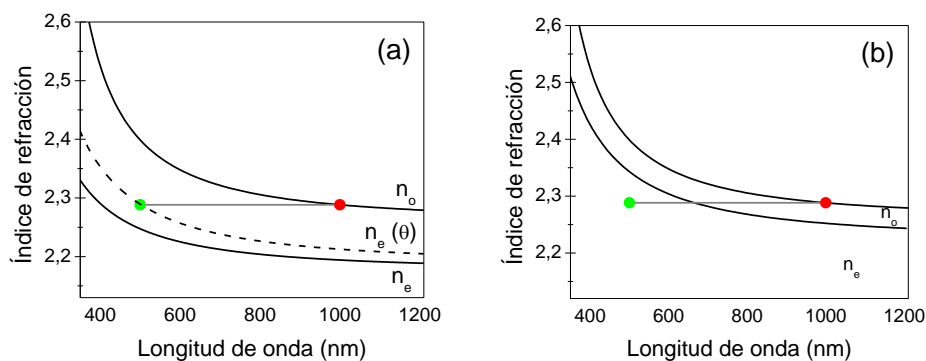


Figura 2.16. Ejemplo de la relación entre birrefringencia y ajuste de fases para dos cristales uniaxiales negativos (a) cuando la birrefringencia es grande, (b) cuando la birrefringencia es pequeña, para una longitud de onda fundamental de 1000 nm.

B. Los índices de refracción del SBN

Los cristales de SBN presentan simetría tetragonal, lo que implica que son materiales uniáxicos, con carácter negativo en la fase ferroeléctrica ($n^e < n^o$) y positivo en la fase paraeléctrica. El eje de polarización extraordinario es paralelo al eje ferroeléctrico del cristal.

El valor de los índices de refracción depende de la estequiometría del cristal, aunque esta dependencia es distinta para el caso del índice ordinario y extraordinario. Mientras que el índice ordinario permanece prácticamente constante cuando se cambia la relación $[Sr]/[Ba]$ del cristal, el valor del índice extraordinario cambia del modo que se ve en la Figura 2.17. (Venturini, F. L. y col. 1968; Woike, Granzow, y col. 2001)

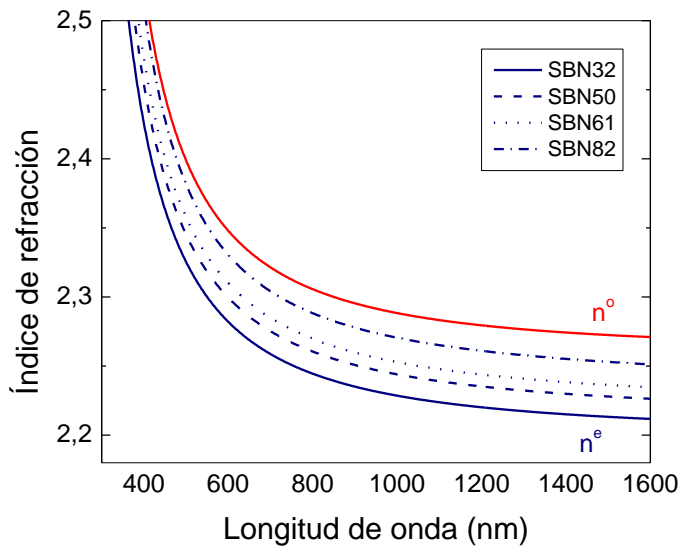


Figura 2.17. Variación del índice de refracción con la composición en cristales de SBN, a temperatura ambiente.

Los índices de refracción pueden ajustarse por una ecuación de Sellmeier de cuatro parámetros como la siguiente:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} + D\lambda^2$$

Ecuación 2.11. Ecuación de Sellmeier

cuyos parámetros para el caso del SBN congruente son los que se indican en la Tabla 2.9. (Tunyagi 2004)

	A	B (nm ²)	C(nm ²)	D (nm ⁻²)
n ^e	4,74+0,38·x	1,02·10 ⁵ +1,48·10 ⁴ ·x	4,72·10 ⁴ +2,67·10 ⁴ ·x	-2,14·10 ⁻⁵ ·x
n ^o	5,11	1,18·10 ⁵	6,69·10 ⁴	0

Tabla 2.9. Parámetros de la ecuación de Sellmeier en función de la composición de Sr del cristal

También el índice extraordinario se ve más afectado por la variación de temperatura que el índice ordinario, como era de esperar, dado que el aumento de temperatura provoca el desplazamiento de los cationes de la red a lo largo del eje ferroeléctrico del cristal, que es paralelo al eje extraordinario. (Venturini, F. L. y col. 1968; Bhalla y col. 1987)

De la Figura 2.17 puede extraerse que la birrefringencia que presentan los cristales de SBN a temperatura ambiente es bastante baja. Esto hace imposible que se satisfaga la condición de ajuste de fases para cristales de SBN de cualquier composición.

Sin embargo, a pesar de que la obtención de generación de segundo armónico por el método de ajustes de fases birrefringente es imposible, en SBN puede conseguirse generación de segundo armónico eficiente gracias a otro método llamado cuasi-ajuste de fases (QPM). Este método vamos a discutirlo en detalle en el siguiente apartado.

2.5.2. Generación de segundo armónico en SBN. Autodoblado de frecuencias en cavidad.

La técnica de cuasi ajuste de fases fue planteada por Bloembergen y col. como un método para controlar el ajuste de fases en procesos de óptica no lineal, especialmente para el caso de generación de segundo armónico. (Armstrong y col. 1962) El método consiste en invertir el signo del elemento $\chi^{(2)}$ implicado en el proceso, de forma periódica, después de atravesar una longitud apropiada de cristal.

En materiales ferroeléctricos, esto puede hacerse alternando el signo de la polarización espontánea del material, es decir, creando una distribución de dominios ferroeléctricos antiparalelos, como se representa en la Figura 2.18.

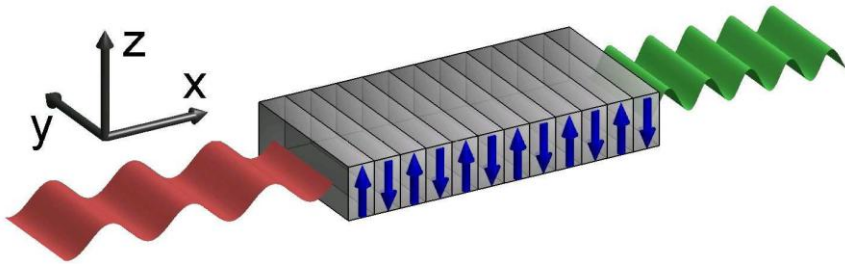


Figura 2.18. Distribución de dominios ferroeléctricos antiparalelos para generación de segundo armónico

La distancia apropiada para realizar esta inversión de la polarización es la longitud de coherencia, o un múltiplo de ella. De este modo, la intensidad de segundo armónico generada tras recorrer una longitud L de cristal tiene el comportamiento que se muestra en la Figura 2.19.

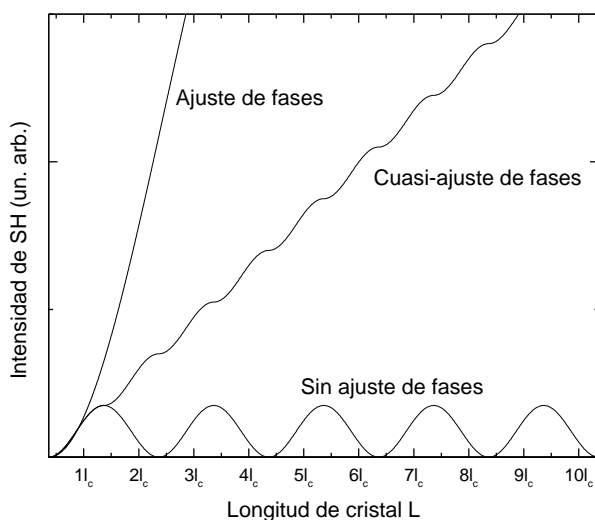


Figura 2.19. Eficiencia de generación de segundo armónico sin ajuste de fases, con ajuste de fases perfecto y con cuasi-ajuste de fases.

Aunque la eficiencia de conversión del QPM frente al ajuste de fases birrefringente es menor, también presenta importantes ventajas: permite extender el rango de generación de segundo armónico a toda la región de transparencia del cristal, elimina el “walk-off” existente en el caso del BPM entre la onda fundamental y de segundo armónico, permite el acceso a otros coeficientes no lineales no utilizables en el otro caso. Además permite la obtención de segundo armónico en materiales isótropos, como vidrios. (Farries y col. 1987; Fejer y col. 1992)

Así pues, a pesar de que la pequeña birrefringencia del SBN impide el uso de la técnica de ajuste de fases birrefringente, es posible generar segundo armónico de manera eficiente en SBN utilizando la técnica de cuasi-ajuste de fases. Esto se consigue aprovechando la distribución de dominios ferroeléctricos que presenta de forma espontánea el material tras su crecimiento. (Kawai y col. 1998; Romero y col. 2001; Molina y col. 2008)

La existencia de esta distribución de dominios fue predicha por Kawai y col. mediante cálculos de minimización de la energía libre del cristal. De acuerdo con dichos cálculos los cristales de SBN presentan una distribución de dominios ferroeléctricos en forma de aguja, con diámetros de unas pocas micras y longitudes de decenas de micras, con su dimensión más larga orientada a lo largo del eje ferroeléctrico del cristal. (Kawai y col. 1998)

Dicha distribución de dominios ha sido caracterizada para cristales de SBN puros y con distintos dopantes (Nd^{3+} e Yb^{3+}), sometiendo a la muestra a un ataque químico selectivo, y registrando la imagen de los dominios así revelados mediante distintas técnicas de microscopía (óptica; microscopía electrónica de barrido, SEM; y microscopía fuerzas atómicas, AFM). De este modo se ha comprobado que dicha distribución parece ser independiente de la incorporación de impurezas al cristal. (Romero y col. 2003; Ramirez, Romero, y col. 2005; Molina y col. 2008)

En estas imágenes puede observarse que la forma y tamaños de los dominios coincide con lo predicho por Kawai y col., como se puede observar en la Figura 2.20(a) y en el histograma de tamaños obtenido de dicha figura. La distribución de dominios presenta un fuerte carácter desordenado, tanto en cuanto a distribución en el cristal como en cuanto a tamaños. El diámetro de los dominios varía entre las 0,5 y las 8 micras, presentando la distribución un máximo en torno a 2,5 micras. La longitud de los mismos oscila entre las 10 y las 30 micras.

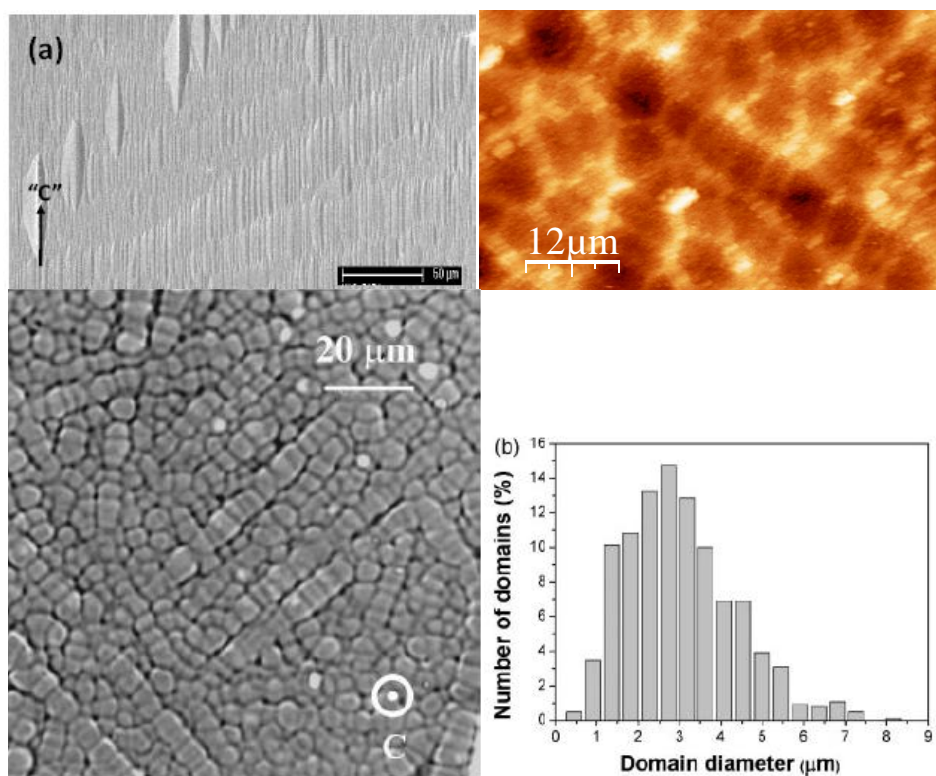


Figura 2.20. Micrografía óptica e histograma de la distribución del tamaño de dominio de una muestra de $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ (Molina y col. 2008)

La falta de homogeneidad del tamaño de estos dominios tiene la consecuencia negativa de disminuir la eficiencia de conversión de la frecuencia. Sin embargo, presenta la importante ventaja de que hace posible la generación de ondas de segundo armónico de manera continua con longitudes de onda que cubren todo el rango del espectro visible.

Efectivamente, se ha demostrado generación de segundo armónico en todo el rango visible en cristales de SBN en diversas configuraciones: colineal, en la que el haz fundamental incide en dirección perpendicular al eje ferroeléctrico y se genera un plano de segundo armónico paralelo al plano ab ; o no colineal, en la que el haz fundamental incide de forma paralela al eje ferroeléctrico del cristal y el segundo armónico se genera en forma cónica, como puede verse en la Figura 2.21. (Romero y col. 2003; Tunyagi y col. 2003; Molina y col. 2008)

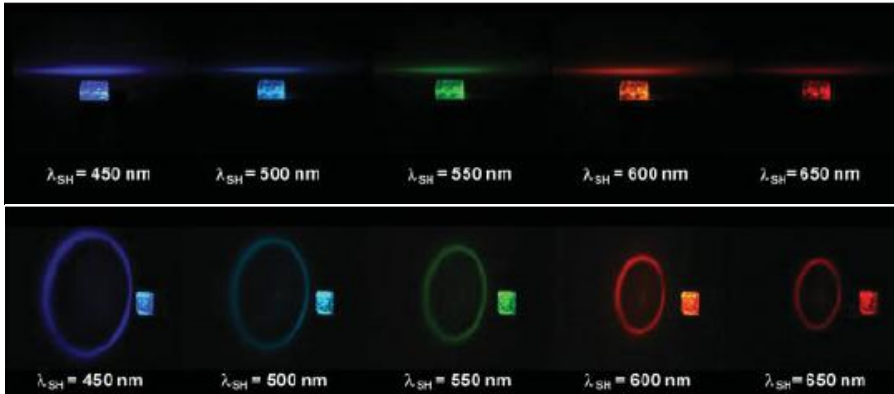


Figura 2.21. Generación de segundo armónico en cristales de SBN en configuración (a) colineal, (b) no colineal. (Molina y col. 2008)

También se ha observado autodoblado de frecuencia en experimentos de oscilación láser en cristales de SBN dopado con Nd, en las dos configuraciones antes descritas. (Romero y col. 2003; Ramirez, Romero, y col. 2005; Molina y col. 2008)

Dado que la distribución de dominios ferroeléctricos desaparece en la fase no polar del SBN, la observación de generación de segundo armónico puede utilizarse para caracterizar la temperatura de transición de fase del material sin necesidad de recurrir a medidas eléctricas. Un ejemplo de esto se encuentra en el trabajo anteriormente comentado de Ramírez y col. en el que se observa la aparición de una depresión en la ganancia láser del Nd^{3+} :SBN. Esta depresión aparece asociada a la desaparición de la radiación verde correspondiente a la generación de segundo armónico eficiente, lo que permite relacionar dicho efecto con la transición del cristal de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica. (Ramirez, Jaque, y col. 2005) En la Figura 2.22 puede observarse la intensidad de segundo armónico a medida que se aumenta la potencia del láser de bombeo. Se aprecia claramente como la intensidad de radiación verde disminuye en la región de potencias absorbidas entre 0,6 y 0,9 W (en el rango de temperaturas entre 100 y 130°C) y también el comportamiento biestable asociado a la transición de fase ferroeléctrica.

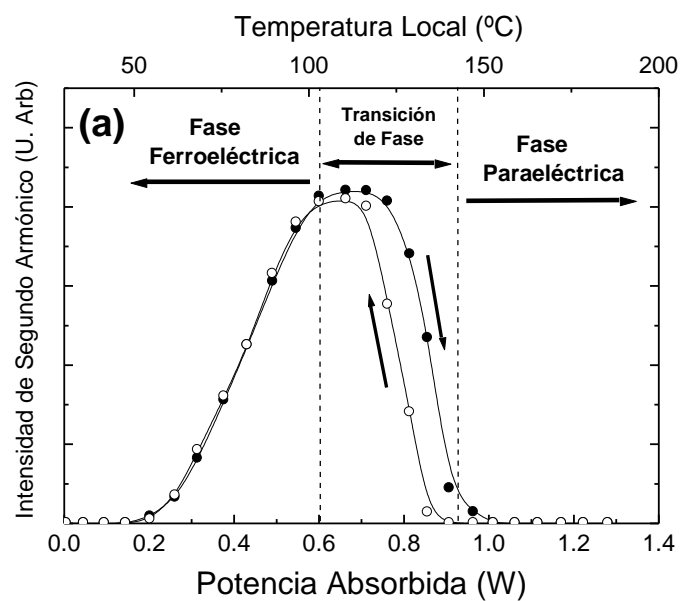


Figura 2.22. Intensidad de segundo armónico medida simultáneamente a la intensidad IR representada en la Figura 2.12

3. Crecimiento de cristales y síntesis de nanopartículas de SBN

The existence of the ferroelectric compound $\text{Sr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ was reported independently in 1960 by Francombe and Ismailzade. (Francombe 1960; Ismailzade 1960) The first good-sized crystals were grown from solid solution, 6 years after by Ballman and Brown, for the composition range $0.25 < x < 0.75$. (Ballman y Brown 1967)

Since then, and given the large number of potential applications of this material, have published numerous papers on growth of SBN mono-crystals by using different growth methods, including Czochralski, Bridgman, Stepanov Stepanov with double crucible, floating zone method, flow method ... In general, the growth of large crystals with good optical quality has problems, so papers on this subject continue appearing in the literature. Table 3.1 summarizes some of the aforementioned growing methods and their respective references.

One of the aims of this doctoral thesis has been to get Yb^{3+} doped SBN crystals with laser quality, because until the beginning of this thesis, the only system based on SBN in which laser action had been demonstrated was the Nd^{3+} : SBN. (Romero y col. 2000; Molina y col. 2008)

To this purpose, two research stays in the laboratory of Crystal Growth, Department of Physics, University of Osnabrück (Germany) were performed, to study the appropriate conditions for the growth of this material. The first part of the experimental results of this chapter includes a detailed description of the equipment and the growth process and the crystals obtained.

The other part of the work has been devoted to the preparation of SBN nanoparticles for applications in biomedical imaging by multiphoton excitation (see the introduction to Chapter 7). The non-linearity of SBN, and the second harmonic generation associated with it, can provide an alternative method of generating visible light. However, for this purpose is essential to obtain good quality samples with small nanocrystal size. The growth of such samples was performed at the University of Verona. In the second part of this chapter, details of the synthesis process used to obtain the samples of SBN nanoparticles and a primary characterization of them is given.

3.1. Introducción

La existencia del compuesto ferroeléctrico $\text{Sr}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ fue publicada independientemente en 1960 por Francombe e Ismailzade. (Francombe 1960; Ismailzade 1960) Los primeros cristales de buen tamaño fueron crecidos unos 6 años después por Ballman y Brown, a partir de solución sólida, para el rango de composiciones $0,25 < x < 0,75$. (Ballman y Brown 1967)

Desde entonces, y dado el gran número de aplicaciones potenciales de este material, se han publicado numerosos trabajos sobre crecimiento de monocristales de SBN usando distintos métodos de crecimiento, entre ellos Czochralski, Bridgman, Stepanov, Stepanov con doble crisol, método de la zona flotante, método de flujo... En general la obtención de cristales grandes y de buena calidad óptica presenta problemas, por lo que suelen seguir apareciendo publicaciones sobre el tema. En la Tabla 3.1 se resumen algunos de los métodos de crecimiento antes mencionados y sus referencias respectivas.

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis doctoral ha sido obtener cristales de SBN dopado con Yb^{3+} con calidad láser, ya que hasta el momento de inicio de este trabajo de tesis, el único sistema basado en SBN en el que se había demostrado acción láser era el $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$. (Romero y col. 2000; Molina y col. 2008)

Con este objetivo se realizaron dos estancias de investigación en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Departamento de Física, de la Universidad de Osnabrück (Alemania) en las que se estudiaron las condiciones apropiadas para el crecimiento de este material. La primera parte de resultados experimentales de este capítulo incluye la descripción detallada del equipo y el proceso de crecimiento y de los cristales obtenidos.

Método de crecimiento		Referencia
Monocristales	Czochralski	(Ballman y Brown 1967)
		(Brice y col. 1971)
		(Neurgaonkar y col. 1980)
		(Monchamp y col. 1994)
		(Li y col. 2001)
Fibras	Bridgman Stepanov Zona flotante Flujo	(Lukasiewicz y col. 2008)
		(Lee y col. 1998)
		(Ivleva y col. 2002)
		(Takekawa y col. 2001)
		(Whipps 1972)
Láminas delgadas	Pedestal calentado por láser	(Romero y col. 2004)
Nanopartículas	Sol-gel	(Xu y col. 1991)
	Deposición con láser pulsado	(Thony y col. 1994)
	Pechini	(Daldosso y col. 2008)
	Coprecipitación	(Li y col. 2004)

Tabla 3.1 Métodos de crecimiento y síntesis de SBN.

La otra parte del trabajo de crecimiento ha consistido en obtener nanopartículas de SBN, para aplicaciones de obtención de imágenes biomédicas por medio de excitación multifotónica (ver la introducción del capítulo 7). La no linealidad del SBN, y la generación de segundo armónico asociada a ella, puede proporcionar un método alternativo de generación de luz visible. Sin embargo, para que este sistema sea útil es imprescindible la obtención de muestras de buena calidad y con tamaño de nanocrystal pequeño. Para obtenerlas se realizó una estancia de investigación en la Universidad de Verona. En la segunda parte de este capítulo se detalla el proceso de síntesis que se usó para obtener muestras de nanopartículas de SBN y una caracterización primaria de las mismas.

3.2. Diagrama de fases del SBN

3.2.1. Relaciones entre fases. Diagramas de fase.

Cualquier proceso de crecimiento de cristales involucra al menos una transición de fase, ya que el proceso de cristalización es una transición de fase de primer orden desde el estado inicial al estado sólido. Además el material ya solidificado puede sufrir más transiciones de fase entre el principio y final del proceso, que influyan en la calidad cristalina del material crecido. De especial interés son las transiciones ferroeléctricas (transiciones de fase de segundo orden, de tipo estructural), debido al gran número de aplicaciones tecnológicas de los cristales ferroeléctricos.

Antes empezar a introducir otros conceptos es importante distinguir entre dos: fases y componentes. Una fase se distingue de otra por tener una frontera en la que las propiedades físicas y químicas del sistema cambian discontinuamente. Cada fase contiene (o puede contener) varios componentes. El número de componentes se define como el número mínimo de sustancias necesario para describir un sistema. Por ejemplo: en un sistema formado por cristales de sal (NaCl) en equilibrio con una fase acuosa tenemos dos fases (sólida y líquida) y dos componentes (sal y agua). Si ahora añadimos otra sal (NaBr , por ejemplo) seguiremos teniendo un sistema con dos fases (la líquida y una sólida de $\text{NaBr}_x\text{Cl}_{1-x}$), pero el número de componentes será tres.

La termodinámica clásica estudia sistemas en equilibrio. Para que un cristal esté en equilibrio con su entorno el número de átomos o moléculas que se depositan en el cristal por unidad de tiempo debe de ser igual al número de átomos o moléculas que lo abandonan, o lo que es lo mismo, su masa permanece invariable. Esto quiere decir que por definición, cuando un cristal crece, el sistema se encuentra fuera del equilibrio. Sin embargo, para que el proceso de crecimiento sea controlado, debe producirse a través de estados sucesivos de equilibrio. Debido a esto, muchos de los tratamientos teóricos del proceso de crecimiento comienzan considerando un sistema en equilibrio y estudiando después qué variaciones aparecen cuando nos apartamos ligeramente de él.

Los diagramas de fase se basan en la llamada Regla de las fases de Gibbs, que dice que en un sistema en equilibrio, que dice que en un sistema en equilibrio los grados de libertad máximos del sistema vienen dados por:

$$F = C - P + 2$$

donde F son los grados de libertad, C el número de componentes y P el número de fases del sistema. Es decir, que en nuestro sistema sólo podemos variar de forma arbitraria F parámetros. La representación gráfica de esta regla es lo que se conoce como diagrama de fase.

Un diagrama de fases indica la relación entre temperatura, presión y composición en sistemas en equilibrio. Incluso para los sistemas más sencillos el número de grados de libertad suele ser mayor que el que es posible representar, incluso si la presión se omite como variable (cosa que es aceptable en la mayoría de los casos) y el número de variables se reduce a la temperatura y la composición de los distintos componentes.

En general suelen utilizarse 2 tipos de diagramas: los diagramas ternarios de composición, en los que se representa las zonas de existencia de las distintas que aparecen fases en sistemas de tres componentes, en función de la concentración de cada componente, para una temperatura dada y los pseudobinarios, en los que se representa temperatura frente a composición relativa de dos componentes del sistema.

En el caso del crecimiento de cristales se usan principalmente los diagramas pseudobinarios. En ellos suelen estar representadas las regiones de existencia de las posibles fases sólidas y líquidas y las líneas que las delimitan. Las dos líneas más importantes reciben el nombre de curva de liquidus, que delimita la zona de existencia de fase líquida al variar la composición, y curva de solidus, que une las temperaturas a las que empieza a precipitar sólido de una determinada composición.

En principio las líneas de liquidus y solidus no tienen por qué coincidir en ningún punto, lo que quiere decir que a una temperatura dada, T_1 , a partir de un líquido de composición x_L precipitará un sólido de composición x_S , distinta de x_L . Sin embargo, es posible que coincidan, es decir, que exista una composición en la que se encuentren en equilibrio sólido y líquido de la misma composición. Este punto se llama punto de congruencia, y la composición a la que corresponde, composición congruente. El punto de congruencia es el punto óptimo para realizar crecimientos desde fase líquida. Dado que viene determinado por las características termodinámicas del sistema, la composición congruente no tiene por qué coincidir con la composición estequiométrica.²

Los diagramas de fase pueden determinarse experimentalmente, aunque suelen diferir considerablemente de los teóricos. Esto se debe a que el estado de equilibrio perfecto se alcanza a través de cambios infinitamente pequeños (o lo que es lo mismo, después de tiempos infinitamente largos) y, sin embargo, los diagramas de fase experimentales se determinan en tiempos finitos.

Además, la medida de diagramas de fase conlleva gran variedad de problemas prácticos. Un buen ejemplo es la determinación de la temperatura en la frontera entre las fases: la colocación de cualquier elemento de control de temperatura en la interfase introduce perturbaciones en el sistema, pero el uso de un sistema de control a distancia introduce imprecisión.

Debido a estos problemas los diagramas de fase suelen ser revisados, encontrándose normalmente diferencias importantes con los anteriormente publicados. A pesar de esto, estos diagramas son una herramienta imprescindible a la hora de realizar un crecimiento.

² La composición estequiométrica es aquella en la que se cumple la ley de Proust (es decir, aquella en la que los elementos que forman el compuesto están en proporción de números enteros sencillos). Los compuestos en los que esto no se cumple se llaman compuestos no estequiométricos.

3.2.2. Diagrama de fases del SBN

Como se ha explicado anteriormente, el primer paso a la hora de crecer un material es el estudio de su diagrama de fases, para determinar las posibles estructuras, su rango de existencia y las condiciones más apropiadas de crecimiento.

A este respecto, las primeras caracterizaciones de este compuesto, realizadas por Francombe e Ismailzade, establecían que la estructura del SBN era similar a la estructura de bronce tungsteno tetragonal y que las regiones de existencia eran $0,20 \leq x \leq 0,70$ según Francombe y $0,25 \leq x \leq 0,65$ según Ismailzade. (Francombe 1960; Ismailzade 1960)

Sin embargo, el primer estudio de estabilidad de fases para el sistema ternario $\text{SrO-BaO-Nb}_2\text{O}_5$ a temperatura ambiente, no fue publicado hasta 1970 por Carruthers (aunque sí se habían hecho estudios parciales en sistemas relacionados con el SBN). (Carruthers y Grasso 1970) El diagrama de fase obtenido se muestra en la Figura 3.1 (a). En el mismo trabajo presentaron un diagrama de fase pseudobinario para el sistema $\text{SrNb}_2\text{O}_6\text{-BaNb}_2\text{O}_6$ en el que se establecía una composición congruente de $x=0,5$ (SBN50). Sin embargo, dado el alto grado de dificultad que entrañaba la obtención de cristales de dicha composición, posteriormente se realizaron estudios más especializados que fijaron la composición congruente en un valor de $x=0,61$, que es el actualmente aceptado. (Megumi y col. 1976)

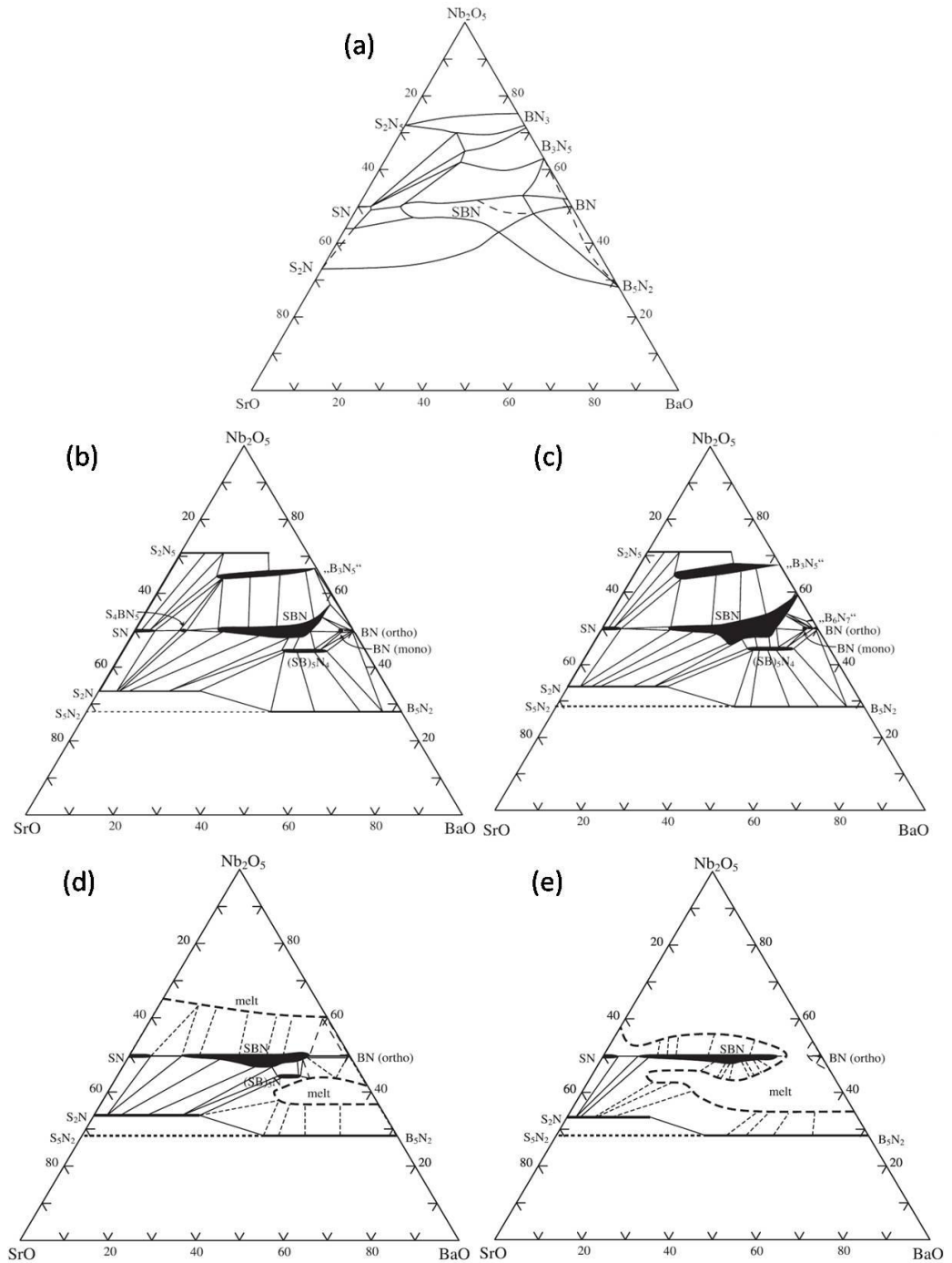


Figura 3.1 Diagrama de fase del sistema SrO-BaO-Nb₂O₅ en mol% a (a) RT, (Carruthers J.R., 1970)(b) 1200°C, (c) 1300 °C, (d) 1400 °C, y (e) 1450 °C. (Nikasch Ch., 2004)

El diagrama de fases ternario fue revisado por Nikasch y col. para temperaturas cercanas a la temperatura de crecimiento de este compuesto (Figura 3.1 (b)-(e)). (Nikasch y Gobbels 2004) De dichos diagramas puede apreciarse que la extensión de la región de existencia del SBN es función de la temperatura, principalmente la relación Sr/Ba. A 1300°C se alcanza la máxima extensión, siendo posible incluso la existencia de un compuesto final libre de estroncio. (Figura 3.1 (c))

La Figura 3.2 muestra el diagrama pseudobinario obtenido por los mismos autores. Describiendo la composición de la solución sólida como $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, se obtiene que el compuesto de mayor riqueza en Ba obtenible es el que corresponde a $x=0,2$. La otra composición límite, la rica en estroncio, corresponde a un valor de $x=0,85$ y se sintetizaría a una temperatura de 1460°C.

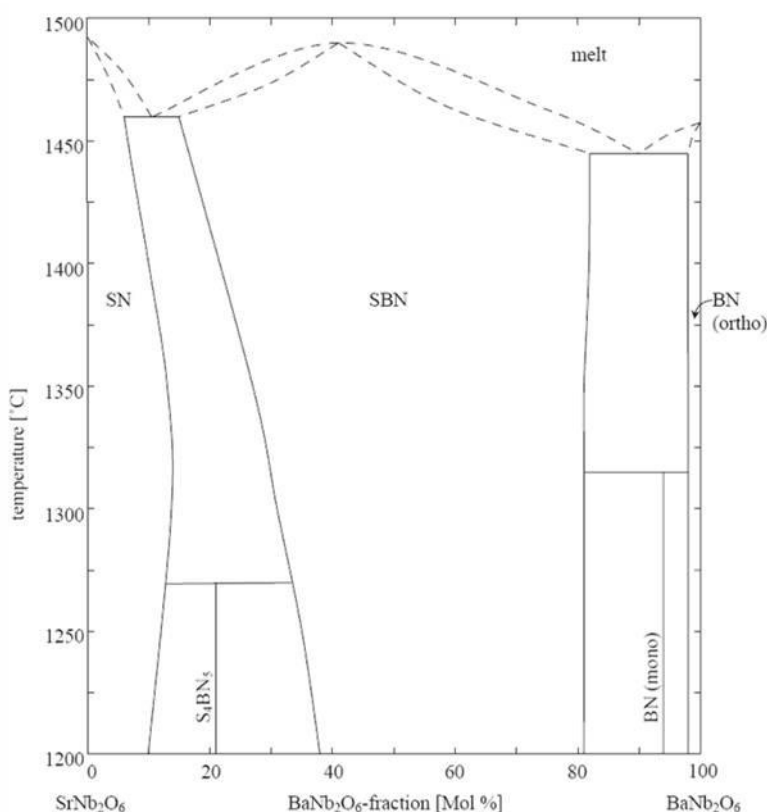


Figura 3.2. Diagrama de fase pseudobinario del sistema SrNb_2O_6 - BaNb_2O_6 en aire, en mol%. (Nikasch y Gobbels 2004)

Las curvas de liquidus y solidus han sido estudiadas en detalle por Ulex y col. (Ulex y col. 2004). La Figura 3.3 muestra el diagrama pseudobinario composición-temperatura que obtuvieron. Del diagrama de fase estimaron una región de existencia similar a la publicada por Nikasch y col.: un límite rico en bario con una fracción de estroncio de $x=0,262$ y una composición rica en estroncio de $x=0,870$, correspondientes a unos valores en el fundido de $x=0,062$ y $x=0,945$ respectivamente. Las temperaturas de fusión van desde 1452°C , para el compuesto rico en bario, hasta 1483°C , para el compuesto rico en estroncio, pasando por 1492°C para la composición congruente.

Es interesante observar la amplia región de congruencia que presenta el SBN, en torno a $x=0,61$, entre 0,5 y 0,8. Esta característica hace posible la obtención de cristales de SBN de buena calidad con distintas fracciones de estroncio, por métodos de crecimiento a partir del fundido (como se dijo en el apartado 3.2.1, la obtención de cristales fuera de la región de congruencia multiplica los problemas que presenta el crecimiento). Esto resulta especialmente interesante en un material como este, en el que las propiedades físicas dependen fuertemente de la relación Sr/Ba, así que da un cierto grado de libertad para obtener un cristal optimizado para una aplicación específica.

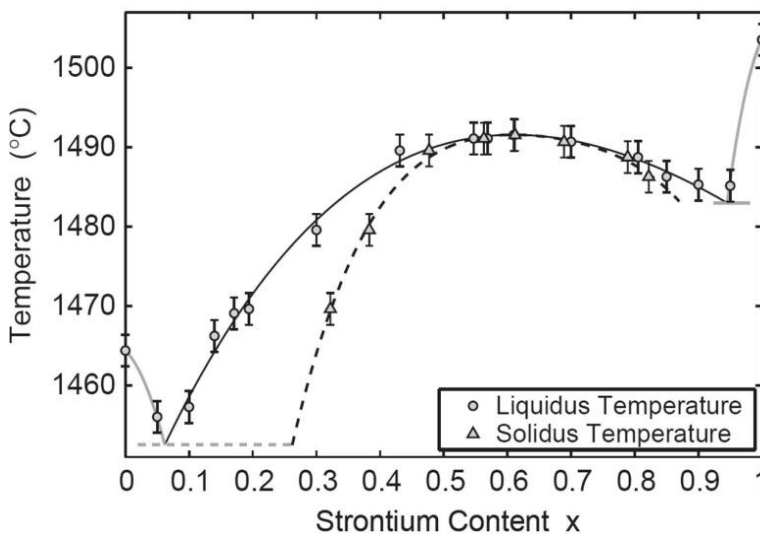


Figura 3.3 Líneas de solidus-liquidus del sistema $\text{BaNb}_2\text{O}_6\text{-SrNb}_2\text{O}_6$. (Ulex y col. 2004)

La región amplia de congruencia también presenta un lado negativo, ya que pequeñas inestabilidades de temperatura durante el proceso de crecimiento darán lugar a cristales de composición inhomogénea.

3.3. Crecimiento de SBN

Aunque hay algunas publicaciones sobre crecimientos de cristales de buen tamaño y con diámetro controlado (Kubota y col. 2001; Lukasiewicz y col. 2008) en general está aceptado que el crecimiento de cristales grandes de SBN con buena calidad óptica es un proceso complicado, especialmente por el método de Czochralski.

Las dificultades que suelen encontrarse a la hora de obtener cristales de buena calidad pueden resumirse en las siguientes:

- Crecimiento facetado
- Inestabilidad del diámetro
- Aparición de estrías.
- Anisotropía en las condiciones de crecimiento

Para poder discutir convenientemente estas dificultades vamos presentar en primer lugar algunos conceptos de crecimiento cristalino.

3.3.1. Fuerza de cristalización y cinética de crecimiento

Cuando un sistema está fuera del equilibrio trata de volver al mismo minimizando G . Esto quiere decir que podemos considerar a ΔG como la fuerza motriz de la cristalización y que si todos los demás factores se mantienen constantes, el ritmo de crecimiento de un cristal será una función monótonamente creciente de ΔG .

En general, la energía libre puede expresarse como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + E$$

donde ΔH es la entalpía de la transición que estamos considerando, ΔS la entropía de la transición, T la temperatura del sistema, y E incluye otros factores que puedan afectar a la transición. Si a una cierta temperatura, T_e , ΔG es cero, entonces, ignorando E , se obtiene, $\Delta S = \Delta H/T_e$.

De esta última ecuación puede despejarse el valor de la entropía así que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta H/T_e = \Delta H\Delta T/T_e, \quad \text{donde } \Delta T = T_e - T.$$

Como en general ΔH es positivo, la condición para que ΔG disminuya, será que $T < T_e$. Es decir, la variación de la energía libre es proporcional al sobreenfriamiento en la cara de crecimiento. Esta expresión se usa para describir crecimientos desde el fundido.

En el caso del crecimiento en disolución puede reescribirse la expresión anterior en función de la concentración y se obtiene que la variación de G es proporcional a $\Delta C/C_e$, que es llamado sobresaturación. Para el caso de crecimiento desde fase vapor, se puede expresar en función de la presión, quedando $\Delta G \sim \Delta P/P_e$ magnitud que se conoce a veces como sobrepresión.

En un sistema de crecimiento, que se encuentra a presión y temperatura constante, el modo de variar la energía libre es incorporar átomos de la fase original a la fase cristalina. El conjunto de procesos por los que átomos y moléculas se incorporan a un cristal se conoce como cinética de crecimiento.

Es un tema complicado ya que no existe un proceso único: diferentes materiales e incluso diferentes caras de un cristal crecen por distintos mecanismos. No sólo eso, si el cristal es perfecto, una cara de un cristal puede crecer por diferentes mecanismos dependiendo de su tamaño o del sobreenfriamiento. En general puede decirse que un cristal crece por el mecanismo más rápido posible en las condiciones existentes.

Aunque el ritmo de crecimiento está fuertemente influido por los procesos de transporte de masa y calor, en primer lugar vamos a ignorarlos y a considerar sólo el efecto del sobreenfriamiento o la supersaturación. De este modo podemos considerar que existen varios tipos de caras de crecimiento, en los que los procesos en los que se producen el crecimiento son distintos:

- Caras rugosas, en las que las moléculas se agregan en cualquier posición. Esto da lugar a ritmos de crecimiento rápidos aunque el sobreenfriamiento sea pequeño. Las caras rugosas aparecen principalmente en los métodos de crecimiento desde el fundido y desde fase sólida.
- Caras singulares, que también aparecen en el crecimiento desde el fundido, pero son más dominantes en el crecimiento en disolución y en fase vapor. Las caras singulares crecen a través de procesos que involucran movimiento lateral y la aparición de direcciones preferentes de crecimiento.

Estas diferencias tienen como consecuencia que las caras rugosas son menos estables que las caras singulares y que los coeficientes de segregación para un mismo ritmo de crecimiento son mucho mayores que en el caso de las caras singulares, en las que el valor es cercano a la unidad. En consecuencia los cristales que crecen a través de caras rugosas tienen mayor pureza que los que crecen a través de caras singulares.

3.3.2. Dificultades del crecimiento de SBN

Una vez presentados brevemente algunos conceptos de crecimiento cristalino vamos a presentar y discutir las dificultades que suelen encontrarse a la hora de crecer SBN.

A. Crecimiento facetado

El fenómeno de aparición de facetas, o caras singulares, en los cristales (facetado) es relativamente frecuente en crecimientos a partir del fundido.

El crecimiento de un cristal cilíndrico implica que la velocidad de crecimiento en todas las direcciones del plano perpendicular a la dirección de crecimiento es la misma. Por contra, los cristales facetados aparecen cuando hay caras que crecen a una velocidad menor que otra. Esa anisotropía influye de forma negativa en la calidad de los cristales, ya que, entre otras cosas, provoca inhomogeneidades de composición y de incorporación de impurezas.

Las facetas pueden observarse en la intercara fundido-cristal o a lo largo de los lados del material ya solidificado. Sus principales causas son la anisotropía en la cinética de crecimiento del cristal (es decir, la incorporación de átomos al cristal se realiza simultáneamente a través de caras rugosas y singulares); y la anisotropía en la energía superficial.

Debido a esta relación con la cinética de crecimiento, la aparición de facetas presenta gran sensibilidad a los gradientes térmicos y a la velocidad de crecimiento. Particularmente en el caso de los óxidos, la convección en el fundido ha demostrado ser influyente, especialmente cuando se trabaja con crisoles relativamente grandes y gradientes bajos. También es importante la radiación interna de la fase cristalina, debido principalmente a las altas temperaturas de crecimiento de estos materiales y a sus propiedades ópticas (pueden presentar conductividades térmicas bajas y no ser transparentes a la radiación infrarroja).

Los cristales de SBN crecidos por métodos de tiro suelen presentar hasta 24 caras o facetas. Esta morfología altamente facetada indica que el crecimiento radial se produce fundamentalmente a través de caras lisas. Como se ha explicado en el apartado de cinética de crecimiento, el crecimiento de superficies rugosas no facetadas puede describirse con una cinética de crecimiento en la que el ritmo de crecimiento del cristal es lineal con el sobreenfriamiento. Por el contrario, las caras suaves están descritas por un ritmo de crecimiento que es una función no lineal del sobreenfriamiento. (Wilde y col. 1991) Teniendo en cuenta esta relación, puede suponerse que la velocidad de crecimiento radial (v_r) será proporcional a una función exponencial del tipo:

$$v_r \sim e^{-[\kappa/(T_i \Delta T_r)]}$$

Ecuación 3.1 Velocidad de crecimiento radial para una cinética de crecimiento no lineal.

siendo $\Delta T_r = T_m - T_i$ el sobreenfriamiento radial, T_i la temperatura radial de la intercara de crecimiento, T_m la temperatura de fusión, y κ un coeficiente positivo que depende de varias constantes físicas del material.

Una ecuación del tipo de la Ecuación 3.1 implica la existencia de un umbral de sobreenfriamiento, por debajo del cual no se produce crecimiento de manera apreciable. Sin embargo, una vez superado ese umbral, la velocidad de crecimiento aumenta rápidamente con el sobreenfriamiento. La consecuencia de este tipo de comportamiento es el aumento de la dificultad de realizar el control manual del diámetro de los cristales de SBN, lo que es fácilmente salvable con el uso de programas de control automático de diámetro. (Wilde y col. 1991)

B. Inestabilidad del diámetro

El crecimiento de SBN se realiza en general a partir de fase líquida (fundido o disolución). Como para cualquier temperatura un líquido posee mayor energía interna que un sólido, durante el proceso de cristalización se liberará calor (el proceso es exotérmico). Este calor que se libera es el calor latente de solidificación.

El calor latente tiende a detener la solidificación si no se elimina así que puede decirse que es quien controla el ritmo de solidificación, y por tanto la velocidad de crecimiento. La velocidad de crecimiento será constante cuando la generación de calor latente sea igual al ritmo de eliminación del mismo.

Normalmente el calor se disipa sin problemas a través del cristal ya crecido, a medida que se va liberando. Sin embargo, el SBN, comparado con otros óxidos que también se crecen por métodos similares, presenta un valor de conductividad térmica bajo (Tabla 3.2) (de hecho, en los primeros intentos de crecimiento se observó que el material recién crecido era opaco a la radiación infrarroja). Esto impide la disipación del calor latente de la interfase de crecimiento y provoca inestabilidades de temperatura que limitan las dimensiones de los cristales con diámetro controlado que es posible obtener.

Un posible modo de agilizar el transporte de calor es aumentar el gradiente de temperatura en la zona de crecimiento. Sin embargo, esta solución no resulta efectiva, ya que conlleva dos consecuencias negativas. En primer lugar, el aumento de los gradientes de temperatura aumenta los procesos convectivos en el fundido, y esto parece ser que contribuye a la aparición de estrías en el cristal. Este problema lo analizaremos con más detalle un poco más adelante. En segundo lugar, se ha comprobado que el aumento del gradiente axial de temperatura tiene como consecuencia el aumento de la densidad de dislocaciones, comparada con la densidad de dislocaciones presente en cristales crecidos bajo gradientes menores. (Ito y col. 1975; Kopylov y col. 1979) Debido a todo esto parece evidente que el crecimiento de SBN se ve favorecido por gradientes pequeños en la zona de crecimiento y que aumentar dichos gradientes no es posible sin perjudicar la calidad de los cristales.

Como solución alternativa al aumento de los gradientes axiales de temperatura, diversos autores han recurrido a métodos de refrigeración con aire, del cristal o de la base del crisol, para agilizar el ritmo de eliminación de calor latente. De esta manera han obtenido cristales de hasta 5 cm de diámetro y casi 7 cm de longitud con diámetro controlado y buena calidad óptica. (Brice y col. 1971; Cockayne y col. 1972; Kubota y col. 2001; Lukasiewicz y col. 2008)

Material	YAG	SrLaAlO ₄	YVO ₄	Gd ₄ CaO(BO ₃) ₃	LiNbO ₃	SBN
κ (W/m·K)	10.3	4.12	5.2	kx = 2.59 ky = 1.32 kz = 2.401	1.1	0.6

Tabla 3.2. Valores de conductividad térmica para diferentes óxidos.

C. Aparición de estrías

Las estrías son inhomogeneidades de composición de los cristales, inducidas por el proceso de crecimiento. Suelen aparecer especialmente en el caso de soluciones sólidas y cristales dopados. Estos cambios de composición se reflejan en perturbaciones del índice de refracción que pueden causar dispersión de luz en la muestra, lo que inutiliza los cristales que las presentan para gran número de aplicaciones, especialmente en el caso de los cristales dieléctricos, cuyos requerimientos de homogeneidad son mayores que para otras familias de cristales. (Scheel 2004)

Hoy en día, en general se acepta que las estrías están causadas por fluctuaciones de la temperatura, no por fluctuaciones hidrodinámicas en un campo de temperatura homogéneo, como se opinó durante un tiempo. En el caso del crecimiento a partir del fundido la aparición de estrías se relaciona con flujos de fundido dependientes del tiempo, provocados por la competición entre la convección natural y forzada en el crisol (hecho que discutiremos en el apartado 3.4.1.C)

Ya hemos visto anteriormente que muchos compuestos, como el SBN, tienen un cierto grado de solubilidad sólida con alguno o varios de sus componentes (en el caso del SBN la relación Sr/Ba) Esto provoca que exista diferencia entre la composición congruente y la estequiométrica. Debido a ello, los cristales presentan una variación de composición, frecuentemente en forma de estrías, dependiendo de sus condiciones exactas de crecimiento (composición del fundido, temperatura de crecimiento y sus fluctuaciones). La presencia de impurezas también induce la aparición de estrías. Suelen aparecer muy pronunciadas en cristales dopados y en cristales de soluciones sólidas.

En el caso particular del SBN suelen aparecer estrías de magnitud importante que se observan más fácilmente con luz de polarización extraordinaria. Se ha intentado relacionar su aparición con fluctuaciones de composición de las impurezas presentes en el fundido. (Boniort y col. 1975; Monchamp y col. 1994) Sin embargo el aumento de la pureza de los productos iniciales reduce el tamaño de las estrías pero no las hace desaparecer.

Esto sugiere que la aparición de estrías puede deberse a fluctuaciones de los componentes principales del material, en particular del estroncio y del bario. Esta dependencia no se ha podido confirmar porque involucra variaciones muy pequeñas de concentración que son complicadas de medir. Sin embargo, esta causa es consistente con la dependencia de las estrías con la polarización de la luz, ya que el índice de refracción extraordinario es mucho más dependiente de la estequiometría del cristal, es decir, de la relación Sr/Ba, que el índice de refracción ordinario. (David y col. 2007)

En general la magnitud de las estrías puede reducirse una vez crecido el cristal, o hacerse desaparecer³, sometiendo al mismo a recocidos a temperaturas ligeramente inferiores a 1470 °C. (Kubota y col. 2001)

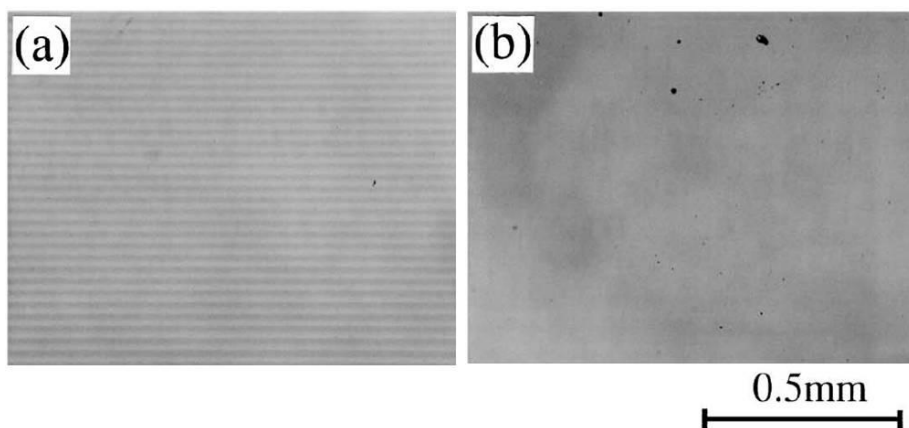


Figura 3.4 Estrías en una muestra de SBN (a) antes y (b) después de realizar un recocido a la muestra a 1470°C. (Kubota y col. 2001)

³ Estrictamente hablando es imposible lograr cristales perfectamente homogéneos, es decir, sin estrías. En la literatura se describe un cristal como “libre de estrías” cuando éstas son tan pequeñas que resultan indetectables.

D. Anisotropía en las condiciones de crecimiento

El SBN muestra una anisotropía muy importante en su ritmo de crecimiento, hasta el punto de que sólo se ha publicado el crecimiento Czochralski de cristales con el eje de crecimiento paralelo al eje c. Los intentos que se han publicado de crecimientos a lo largo de otros ejes han sido infructuosos. (Reiche y col. 1980; Neurgaonkar y col. 1989) Esta anisotropía obliga al uso de gérmenes orientados con un error menor a 1° según algunos autores. (Brice y col. 1971; Wilde y col. 1991)

3.4. Crecimiento de monocristales de Yb:SBN con calidad láser por el método de Czochralski

Parte del trabajo presentado en esta tesis doctoral ha estado dirigido a la obtención de cristales de SBN dopado con Yb^{3+} , con calidad suficiente para la obtención de oscilación láser.

3.4.1. Aspectos generales del crecimiento Czochralski

El método de Czochralski (descrito por el científico polaco del mismo nombre en 1918) es uno de los métodos de crecimiento conocidos como métodos de tiro, ya que involucran movimiento relativo entre el fundido y el cristal. Entre todos los métodos de tiro, es el que da lugar a cristales de mejor calidad y a una velocidad mayor.

A. Proceso de crecimiento

Un sistema de crecimiento por el método de Czochralski consiste básicamente en un horno cilíndrico de cavidad vertical, en el que se coloca un crisol con el producto del que quiere obtenerse el monocristal, y un sistema de fijación del germen con sistemas de tiro y giro. Además puede incorporar sistemas de control de temperatura y del diámetro del cristal. En la Figura 3.5 puede verse una representación esquemática de este tipo de equipo.

El proceso de crecimiento es el siguiente:

- Se calienta un crisol, que contiene un fundido del material que se quiere crecer, a una temperatura ligeramente superior a la de fusión del material. Cuanto mayor sea la conductividad térmica del cristal que queremos crecer, mayor podrá ser la temperatura del fundido. Para un cristal de baja conductividad térmica (como es el caso del SBN) la temperatura del fundido debe ser muy parecida a la de fusión.

- Se acerca un germen cristalino rotando lentamente a la superficie del fundido hasta que haga contacto. En ese momento se interrumpe el acercamiento. Si la temperatura del fundido es adecuada el germen comenzará a fundirse lentamente y a un ritmo cada vez menor, de forma que continuará en contacto con el fundido.

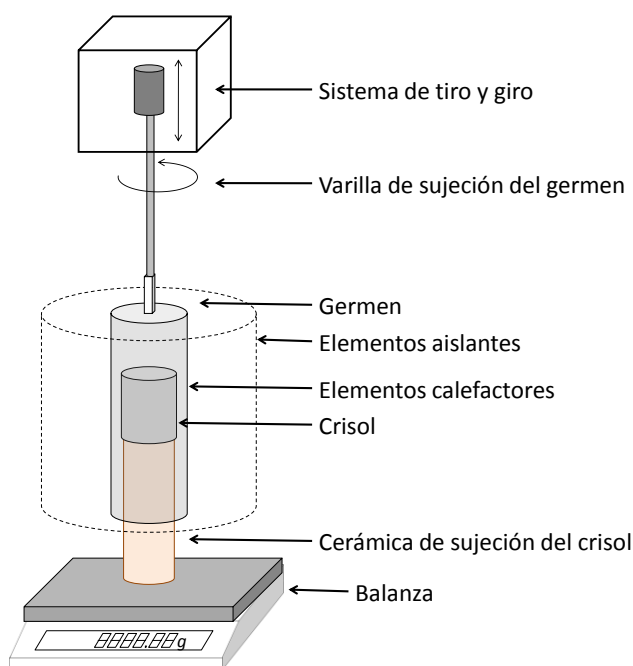


Figura 3.5 Esquema de un equipo de crecimiento Czochralski.

- Una vez que se ha comprobado que la situación es estable, lo que suele llevar un par de minutos, se comienza a tirar del germen a una velocidad rápida. El cristal debe continuar fundiéndose lentamente sin llegar a despegarse del fundido. Esta etapa del crecimiento se conoce como formación del "cuello" del cristal y es de gran importancia a la hora de obtener cristales libres de dislocaciones. Dado que las dislocaciones se propagan radialmente en el cristal, la formación del cuello evita que las dislocaciones del germen se transmitan al cristal creciente. Cuanto más largo y estrecho sea el cuello del cristal, más libre de dislocaciones estará.

- La siguiente etapa es la formación del “hombro” del cristal. Después de completar el cuello, se inicia una rampa de temperatura decreciente. De esta forma el diámetro del cristal aumenta paulatinamente. Una vez llegado a un punto que viene dado por la experiencia, la rampa de temperatura se detiene. El cristal continuará ensanchándose un poco más, hasta alcanzar un cierto diámetro, que será el del cristal final.
- Se procede entonces al crecimiento a diámetro constante hasta alcanzar la longitud de cristal deseada.
- El crecimiento se corta entonces, normalmente aumentando bruscamente la velocidad de tiro, de manera que el cristal se desprende del fundido. Otra posibilidad es aumentar la temperatura del fundido para disminuir progresivamente el diámetro del cristal hasta que se separa del fundido.
- La última etapa es un enfriamiento lento del cristal crecido, desde la temperatura de crecimiento hasta temperatura ambiente.

B. Sistemas de control del diámetro del cristal

Como ya se ha explicado anteriormente, el crecimiento de cristales cilíndricos se refleja en una mayor calidad de los mismos, ya que reduce la anisotropía en el plano perpendicular a la dirección de crecimiento. Sin embargo esto no ocurre de forma espontánea, ya que el hecho de ir depositando átomos del fundido al cristal va modificando las condiciones del sistema, de manera que, a una temperatura y velocidad de tiro constantes, el ritmo de crecimiento varía, y en consecuencia, el diámetro del cristal también lo hace. Por lo tanto, para conseguir mantener constante el diámetro del cristal durante la etapa de crecimiento, es normal que haya que actuar sobre los parámetros del crecimiento.

Para mantener el diámetro uniforme existen dos posibilidades: mantener la temperatura del horno constante y modificar la velocidad de tiro, o variar la temperatura del horno manteniendo la velocidad de tiro constante. De las dos posibilidades suele recurrirse a la segunda, ya que consiste en mantener la velocidad de crecimiento, esto es, el ritmo de solidificación, constante, lo que contribuye a una mejor calidad del cristal.

Para actuar sobre el crecimiento de forma efectiva, el sistema de crecimiento cuenta con sistemas de control de la temperatura del horno y del diámetro del cristal.

Como sistema de control de temperatura suele introducirse un termopar en una zona del horno cercana al crisol y en la que la variación de temperatura pueda considerarse una buena aproximación de la variación de la temperatura del fundido.

En el caso del diámetro pueden usarse sistemas de control directo o indirecto. Los sistemas de control directo miden el diámetro real del cristal durante el crecimiento. Para ello pueden usarse cámaras para obtener una imagen de la que luego se estime el diámetro, sistemas que midan la emisividad de la superficie del fundido, que variará según el diámetro del cristal, o sistemas que midan la reflectividad del mismo.

Los métodos de medida indirectos estiman el diámetro del cristal a partir del peso aparente del fundido restante en el crisol, o a partir del peso del cristal crecido.

C. Forma de la interfase de crecimiento

El intercambio de calor y de masa entre el fundido y el cristal se realiza en la interfase de crecimiento. Dicho intercambio dependerá de la forma, temperatura y estabilidad de la interfase y condicionará la calidad del cristal crecido.

La interfase cristal-fundido refleja en todo momento la forma de las isoterms próximas al cristal así que se puede predecir la forma de la interfase en función del flujo dominante en el crisol, que viene determinado por los procesos de transporte y calor en el sistema de crecimiento.

En el caso de los fluidos los procesos de transporte se producen principalmente por convección. Existen 3 tipos:

- Convección natural: aparece cuando en un fluido existe un gradiente de densidad en presencia de un campo gravitatorio.
- Flujo de Marangoni: es un caso particular de convección natural, debido a la existencia de un gradiente de tensión superficial en el fluido. Puede aparecer en ausencia de campo gravitatorio.
- Convección forzada: se produce por la existencia de una agitación externa del fluido. Está muy presente en el caso de crecimiento de cristales desde el fundido.

La existencia de estos procesos de convección es la causa de la gran dificultad que presenta estudiar de forma exacta el transporte de fluidos durante el crecimiento. Por ello, para estudiar estos procesos se recurre a una serie de números adimensionales cuyos valores dependen de las características del sistema. En dinámica de fluidos los números adimensionales representativos son los que se especifican en la Tabla 3.3.

Número	Símbolo	Expresión
Prandlt	Pr	$Pr = \frac{\nu}{\alpha}$
Grashof	Gr	$Gr = \frac{g\beta\Delta T d^3}{\nu^2}$
Rayleigh	Ra	$Ra = Pr \cdot Gr$
Marangoni	Ma	$Ma = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right) \frac{\Delta T (b-a)}{\alpha \mu}$
Reynolds	Re	$Re = \frac{a^2 \omega_c}{\nu}$

ν = viscosidad cinemática; α = difusividad térmica;
 g = aceleración de la gravedad;
 β = coeficiente de expansión térmica;
 γ = tensión superficial;
 $\Delta T = T_{\text{cristal}} - T_{\text{fundido}}$; μ =viscosidad

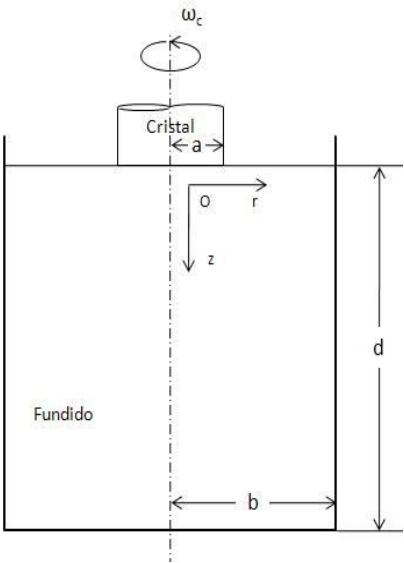


Tabla 3.3. Números adimensionales representativos en dinámica de fluidos para el caso de crecimiento por el método de Czochralski

El número de Prandlt determina la importancia relativa de la transferencia de calor por conducción y por convección, y, en consecuencia, la distribución de temperaturas en el crisol. Cuando el valor del número de Prandlt es pequeño (en metales y semiconductores) el calor se transmite fundamentalmente por conducción. Es decir, la distribución de temperatura estará determinada por las condiciones térmicas del sistema y será casi independiente del flujo de fluido en el crisol. En el caso de materiales con valores de Pr elevados (como es el caso de los óxidos) la transmisión de calor se producirá también por convección y la distribución de temperatura dependerá, además de de las condiciones térmicas del horno, del flujo de fluido en el crisol.

El número de Reynolds (Re) caracteriza la convección forzada que aparece en el fundido debido a la rotación del cristal. En el caso del crecimiento Czochralski suele calcularse suponiendo que la convección forzada está causada por un disco rotante de dimensiones infinitas. En ese caso, el número de Reynolds es directamente proporcional a la velocidad de rotación del disco (Tabla 3.3).

La convección forzada presenta 3 regímenes diferentes según el valor de Re : si $Re < 40$ la convección forzada ocupa la región superior del fundido provocando un flujo ascendente, quedando el resto del fluido casi inmóvil; si $40 < Re < 700$ la región ocupada por la convección forzada aumenta hacia las paredes y el fondo del crisol y si $Re > 700$ se produce un flujo vertical desde la base del crisol y la agitación total del fundido.

El número de Grashof estudia la convección natural, que provoca un flujo de fluido de las paredes del crisol hacia el cristal. Cuando el valor de Gr es bajo este flujo no presenta simetría axial y cuando es alto sí la presenta.

La distribución de temperaturas en el fundido dependerá del valor del número de Grashof cuando el valor del número de Prandtl sea alto, ya que es el caso en el que el transporte de calor se realiza por convección.

Debida a esta relación, la fuerza motriz de la convección térmica se estudia a través del número de Rayleigh, que es el producto de Pr y Gr . El número de Rayleigh presenta un valor crítico por debajo del cual el flujo es estacionario. Por encima, el flujo presenta un comportamiento dependiente del tiempo, que produce oscilaciones periódicas de la temperatura, lo que puede causar la aparición de estrías (ver apartado 3.3)

En el caso del crecimiento Czochralski coexistirán en el fundido convección forzada y térmica. El tipo de convección dominante dependerá del valor de la relación entre el número de Grashof y el de Reynolds: si Gr/Re^2 es grande será dominante la convección térmica y si es pequeño dominará la convección forzada.

En casos intermedios coexisten ambos tipos de convección separados por una capa de fluido estacionario, ocupando la convección forzada la región bajo el cristal, y la térmica la región próxima a las paredes del crisol. La medida en que esto influye al campo térmico depende del valor de Pr : si es alto las isoterms se curvarán hacia el fondo del crisol por convección térmica y hacia el cristal por convección forzada, empeorando o mejorando respectivamente la conducción de calor hacia el mismo.

De todo lo dicho anteriormente se deduce que la interfase se hará más cóncava hacia el fundido a medida que aumente el valor del número de Reynolds, es decir, cuando aumente la velocidad de rotación o el diámetro del cristal.

Para optimizar la homogeneidad y la calidad del cristal se intenta realizar el crecimiento en unas condiciones tales que la interfase cristal-fundido sea plana. (Figura 3.6(c)) De este modo se evita la aparición de gradientes radiales de composición que pueden causar la aparición de tensiones y defectos en el cristal. A la hora de realizar el crecimiento, esto se consigue ajustando la velocidad de rotación del cristal de manera que la convección forzada compense el efecto de la convección natural.

El otro factor a tener en cuenta es el gradiente de temperatura en la interfase, ya que su forma y la velocidad de crecimiento dependen del balance de calor en la misma. Por ello, la velocidad de tiro debe ajustarse a la velocidad máxima de crecimiento que permiten los gradientes de temperatura en la interfase.

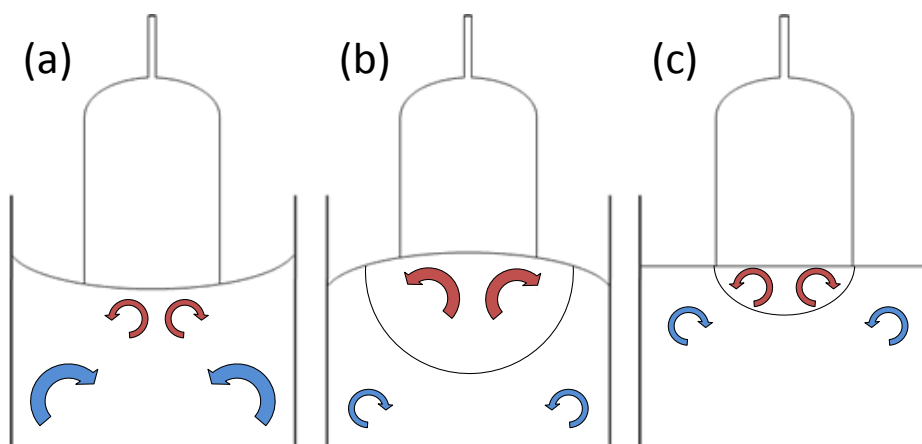


Figura 3.6 Forma de la interfase en función de la convección dominante en el fundido: (a) domina la térmica, (b) domina la forzada, y (c) equilibrio entre ambas.

3.4.2. Aspectos prácticos del crecimiento

El trabajo presentado en este apartado se realizó durante dos estancias de investigación en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales de la Facultad de Física de la Universidad de Osnabrück (Alemania) bajo la dirección del Dr. Rainer Pankrath. A continuación se exponen los aspectos prácticos que condujeron a la obtención de cristales de $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ de la calidad deseada.

A la hora de realizar un proceso de crecimiento hay que tener en cuenta que las características técnicas del equipo del que se dispone influirán fuertemente en las propiedades del material obtenido. En el caso del crecimiento Czochralski algunos de estos aspectos son los que siguen.

A. Crisoles

El crisol apropiado para un crecimiento debe cumplir dos características: ser compatible con el fundido que va a contener y tener una conductividad térmica mayor que la del fundido para obtener la distribución de temperatura deseada.

Normalmente se usan crisoles de platino debido a su baja reactividad, a su compatibilidad con casi todas las atmósferas de crecimiento y a que su punto de fusión es elevado, $1768,3^{\circ}\text{C}$.

En el caso del SBN los crisoles de platino presentan un problema importante: a las temperaturas de crecimiento (en torno a 1500°C) el material se vuelve muy blando, se deforma con facilidad y sublima. La deformación del crisol resulta problemática porque puede alterar las condiciones del crecimiento. Además, desde un punto de vista práctico, la sublimación acorta el tiempo de vida del crisol. Una posible solución es recurrir al uso de crisoles de iridio, que tiene un punto de fusión más elevado que el platino (2466°C), o a aleaciones de ambos metales. Sin embargo, el elevado precio de estos crisoles comparados con los de platino, hacen que la mayoría de los crecimientos se realicen con crisoles de platino puro.

La forma del crisol también tiene importancia sobre el crecimiento, ya que impone las condiciones de frontera del transporte de calor en el fluido. Por ello siempre se usan crisoles cilíndricos (como fue nuestro caso) o con simetría cilíndrica.

Para evitar la deformación del crisol en nuestro crecimiento se recurrió al encapsulado del mismo. Es decir, se introdujo el crisol de platino dentro de un crisol cerámico de aproximadamente la misma altura, rellenando el espacio entre ambos con un óxido de aluminio (Al_2O_3) en polvo. De esta forma, no sólo se minimiza la deformación del crisol, sino que también se homogeneizan los gradientes de temperatura en la zona de crecimiento, hecho que, como ya se ha comentado favorece el crecimiento de SBN (apartado 3.3.2.B).

B. Productos químicos. Síntesis del SBN

En cualquier proceso de crecimiento el grado de pureza de los productos iniciales condiciona la calidad del cristal final ya que las propiedades del cristal pueden verse afectadas por la incorporación no controlada de impurezas. En concreto, las propiedades físicas del SBN son altamente dependientes de la relación Sr/Ba del cristal y de la presencia y concentración de dopantes, motivo por el cual, este aspecto debe ser cuidado especialmente.

La primera etapa del crecimiento de SBN es la síntesis del material con la relación Sr/Ba que se desea obtener, mediante un proceso de sinterización de una mezcla de los productos iniciales en la proporción deseada.

La síntesis debe hacerse previamente al crecimiento por 3 razones: para que la descomposición de los productos de partida no altere el fundido durante el calentamiento, para que fases intermedias de menor punto de fusión no disuelvan el germen y para conseguir un llenado más regular del crisol.

En nuestro caso se utilizaron como productos de partida carbonatos de estroncio y bario (SrCO_3 y BaCO_3) y el pentóxido de niobio (Nb_2O_5) de gran pureza (4N4, 4N7 y 4N85 respectivamente)⁴ de la marca Alfa Aesar de Johnson Matthey. Los carbonatos se descomponen dando lugar al óxido de estroncio a 1100°C y al óxido de bario por encima de 1300°C , lo que obliga a realizar estos procesos a temperaturas por encima de la segunda. Los iones Yb^{3+} se incorporaron añadiendo a la mezcla anterior Yb_2O_3 (4N8) en proporción adecuada.

Para la síntesis del niobato de estroncio y bario, se mezclaron los productos iniciales en el crisol de platino que posteriormente se realizó el crecimiento y se calentaron a un ritmo de $40^\circ\text{C}/\text{h}$, hasta conseguir su fusión total (por encima de 1500°C). Para asegurar la homogeneidad del fundido se dejó la muestra a esa temperatura durante unas 16 horas y se enfrió luego lentamente a un ritmo similar al de calentamiento. Este proceso se repitió hasta 3 veces hasta conseguir el llenado completo del crisol.

El producto final de este proceso está compuesto por trozos de cristal y polvo grueso de color blanco. En ocasiones, partes del interior del crisol pueden presentar un color gris oscuro por la deficiencia de oxígeno, lo que se soluciona calentando lentamente el contenido del crisol hasta unos 1000°C y enfriándolo de nuevo lentamente hasta temperatura ambiente. (Lee H. S. 1998)

C. Gérmenes

El proceso de crecimiento consiste en una primera etapa de nucleación seguida por otra de crecimiento del cristal. En el crecimiento Czochralski la etapa de nucleación se controla mediante el uso del germen. Esto aumenta la calidad cristalina ya que el proceso de nucleación espontánea se caracteriza por un crecimiento inicial muy rápido, lo que conlleva pérdida de perfección.

El uso del germen, además, sirve para dirigir el crecimiento, ya que a través de él se extrae el calor latente de solidificación. Gracias a esta extracción de calor, en las cercanías del germen se consigue el sobreenfriamiento necesario para la cristalización y se evita la aparición de otras nucleaciones.

⁴ En esta notación 4N5 equivale a una pureza del 99,995 %.

El germen ideal es del mismo material que queremos crecer, orientado y libre de defectos. En el caso del SBN, en el que sólo se ha conseguido crecer cristales por el método de Czochralski a lo largo del eje *c*, el uso de germen y su correcta orientación son especialmente importantes.

D. Atmósfera de crecimiento

Como el cristal creciente tiende a estar en equilibrio con la atmósfera que lo rodea, puede ser necesario realizar el crecimiento con atmósfera controlada. En el caso del crecimiento de óxidos hay que tener en cuenta que estos materiales presentan tendencia a reducirse a altas temperaturas. Esta característica implica que la atmósfera indicada para el crecimiento de óxidos, en particular para el crecimiento de SBN, es una atmósfera rica en oxígeno. Entre ellas, suele usarse atmósfera de aire por su comodidad y porque en la mayoría de los casos es suficiente para obtener cristales no reducidos.

Los cristales de SBN puro que se obtienen en estas condiciones son transparentes e incoloros o de color amarillo pálido. Sin embargo, en ocasiones los cristales presentan aspecto opaco y grisáceo debido a la reducción (Kubota y col. 2001) lo que obliga a realizar tratamientos térmicos posteriores al crecimiento, tras los cuales recuperan la transparencia, aunque esto parece estar más relacionado con el ritmo de enfriamiento que con el tipo de atmósfera.

E. Horno

Los hornos de crecimiento Czochralski suelen dividirse en dos tipos atendiendo al tipo de elementos calefactores que utilizan: hornos de resistencia y hornos de inducción.

Tradicionalmente el SBN se ha crecido usando hornos de resistencia, ya que presentan las ventajas de tener una zona caliente muy extensa y gradientes de temperatura muy pequeños, hecho que favorece la calidad de los cristales de SBN. La única excepción la presentan Lukasiewicz y col. que han publicado el crecimiento de cristales de SBN usando horno de inducción. (Lukasiewicz T 2008)

El equipo utilizado por nosotros es un equipo de crecimiento tipo Czochralski de la marca Leybold- Heraeus, con un horno con resistencias de siliciuro de molibdeno, especialmente adaptado a las condiciones de crecimiento del SBN (apartado 3.3.2). En la Figura 3.5 se muestra una imagen del equipo utilizado.

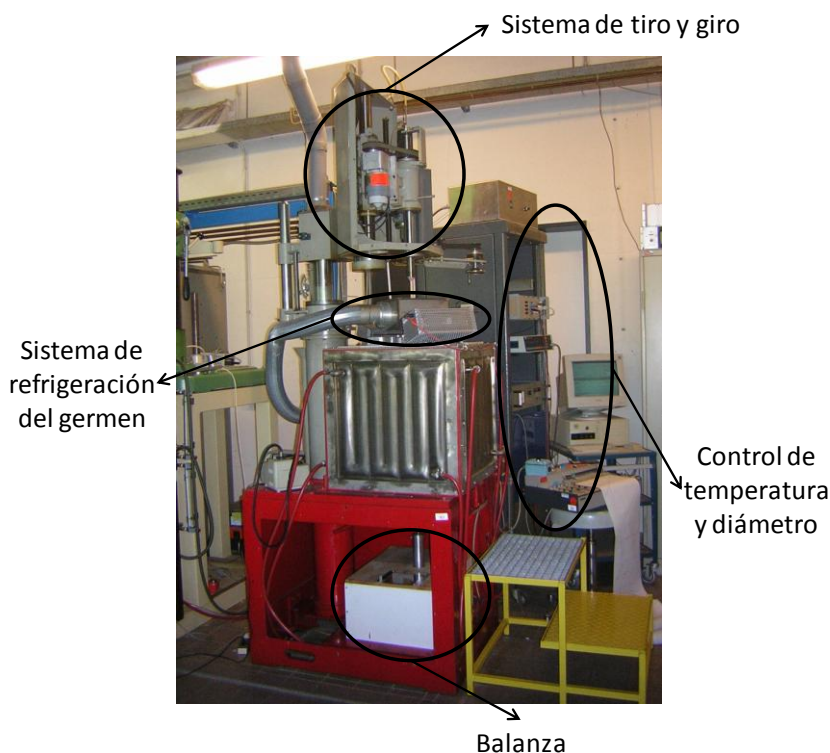


Figura 3.7. Equipo de crecimiento Czochralski de la universidad de Osnabrück.

Los cristales se crecen con control automático de diámetro mediante la medida de la masa aparente del crisol, masa que se determinó usando una balanza de la marca Sartorius, con precisión de milésimas de gramo. Para evitar oscilaciones en la pesada se programó la balanza de forma que promediara la pesada durante 10 segundos antes de mostrar un nuevo valor.

Los programas de control de diámetro y de temperatura han sido desarrollados específicamente para este equipo en el laboratorio de crecimiento de la Universidad de Osnabrück.

La estabilidad térmica del horno se aseguró mediante la utilización de una cavidad cerrada y un sistema “after-heater” (una pieza de cerámica colocada entre la boca del crisol y del horno, para homogeneizar el campo de temperatura en las cercanías del crisol). Esto, unido al encapsulado del crisol que ya se ha comentado antes produce una reducción drástica de los gradientes del horno.

Para minimizar la aparición de estrías inducidas por oscilaciones del programa de control de temperatura del horno, los parámetros del controlador de temperatura se ajustaron de tal modo que no aparecieran oscilaciones de más de $0,1^{\circ}\text{C}$ con el horno a 1402°C y menos de $0,2^{\circ}\text{C}$ a la temperatura de crecimiento. La temperatura se midió por un sistema de 4 termopares conectados en serie (para promediar la temperatura medida por cada uno de ellos), situados junto a los elementos calefactores, existiendo una diferencia de 15°C entre la temperatura medida y la del crisol, determinada previamente al crecimiento.

Para facilitar la disipación del calor latente de solidificación se instaló un sistema de refrigeración de la barra de sujeción del germen por aire a presión, como puede apreciarse en la Figura 3.7.

F. Proceso de crecimiento

Debido a las especiales propiedades del SBN descritas anteriormente (apartado 3.3.2) los requisitos térmicos del horno son muy exigentes, lo que tiene como consecuencia que se precise de un horno específico para su crecimiento. En particular se precisa de una región amplia (de alrededor de 15 cm) en la que el gradiente de temperatura no sobrepase los $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$.

Para evitar la aparición de estrías de crecimiento es muy importante tener perfectamente alineado el germen con la barra de tiro y sobre el eje térmico del horno. De esta forma no se favorecen los flujos de fundido dependientes del tiempo, responsables de oscilaciones de temperatura y composición en la interfase, y, por tanto, de la formación de estrías.

Estas condiciones térmicas tan exigentes condicionan fuertemente el proceso de crecimiento. La no existencia de grandes gradientes radiales en la zona de crecimiento mucho la posibilidad de modificar el diámetro del cristal creciente, por lo que en la mayoría de los casos los cristales carecen de cuello y hombro, estando su diámetro determinado por el diámetro del germen, en nuestro caso en torno a medio centímetro de diámetro.

Los parámetros de crecimiento también están influidos por este aspecto: como en un proceso de crecimiento Czochralski el número de Reynolds (que es el que caracteriza la convección forzada) es proporcional a la velocidad de rotación y al cuadrado del radio del cristal, y el radio del cristal es muy pequeño, para poder compensar la convección natural la velocidad de rotación del cristal debe de tener un valor de 19 rpm, un valor muy elevado para un horno con gradientes tan pequeños.

El acercamiento del germen al fundido (contacto), se realizó a un ritmo lento (0,5 cm/min) para evitar la aparición de tensiones o incluso la aparición de fracturas en el cristal producidas por el choque térmico.

A continuación se determinó la temperatura de equilibrio entre el germen y el fundido. Para ello se hacía contacto y se aumentaba o disminuía la temperatura del horno hasta conseguir que la variación de la masa en función del tiempo sea nula. A continuación se aumenta la temperatura hasta conseguir una fusión parcial del germen, seguida de una recristalización por una disminución de la temperatura. Esta fusión parcial del germen facilita al obtención de cristales de mayor calidad al eliminar la zona superficial del germen, donde siempre hay mayor densidad de defectos.

Una vez alcanzado nuevamente el equilibrio térmico, normalmente a una temperatura distinta a la primera, se comenzaba el proceso de tiro a una temperatura inferior a la de equilibrio, ya que el sistema se sale de esas condiciones. Empíricamente se ha obtenido que la temperatura a la que se debe comenzar a tirar del germen debe ser 3 °C inferior a la segunda temperatura de equilibrio.

Para la elección de la velocidad de tiro se debe tener presente la conductividad térmica del germen y el ritmo de generación de calor latente. La velocidad apropiada en nuestros crecimientos era de unos 0,8 mm/h, un ritmo lento que permite la eliminación del calor latente y el crecimiento de cristales con una longitud de varios centímetros.

Durante el crecimiento se varía la temperatura del horno para conseguir que la velocidad de crecimiento microscópica sea constante y, por consiguiente, el diámetro del cristal no varíe.

En estas condiciones se obtienen unos cristales de gran calidad, con una distribución muy homogénea de concentración, sin estrías y con las caras perfectamente orientadas, de hasta 4 cm de longitud y 0,5 cm de diámetro.

G. Enfriamiento

La última etapa del crecimiento, una vez que el material ha cristalizado, es el enfriamiento controlado del cristal, para evitar la aparición de dislocaciones en el mismo o incluso su ruptura.

En el crecimiento Czochralski se producen tensiones en el cristal por efecto de distribuciones no uniformes de temperatura en la interfase sólido-líquido, que dan lugar a gradientes de composición o bien de concentración de impurezas en el cristal. Para acomodar estas tensiones los cristales se deforman elásticamente hasta que sobrepasan una tensión límite por encima de la cual se produce una deformación plástica (dislocación). Si el cristal es frágil, la tensión de ruptura es muy pequeña y en lugar de deformarse plásticamente se agrieta. Por tanto, para obtener cristales sin rotura o con baja concentración de dislocaciones, es de gran importancia cuidar las condiciones en las que se realiza el crecimiento, principalmente las que conducen a una interfase de crecimiento plana.

Además, el SBN es un material fuertemente anisótropo, lo que implica que la conducción de calor no se hará al mismo ritmo en todas las direcciones. Si el ritmo de enfriamiento es muy alto, se pueden generar importantes diferencias de temperatura entre distintas zonas del cristal. Dado que las propiedades mecánicas del cristal son dependientes de la temperatura, esto se traduce en la aparición de dilataciones y contracciones distintas, según la zona del cristal, lo que es una fuente de tensiones, que pueden llegar a producir la ruptura del cristal.

El SBN presenta una transición de fase ferroeléctrica entre 20 y 200 °C en función de la estequiometría. Por tanto, el SBN cristaliza aproximadamente a 1500°C en la fase paraeléctrica (simetría 4mm m) y durante el enfriamiento sufre una transición estructural a la fase ferroeléctrica (simetría 4mm). En la que el cristal presenta la estructura de microdominios ferroeléctricos que caracteriza a este material. En las fronteras entre dominios aparecen tensiones que pueden favorecer la aparición de rupturas en el cristal. Para minimizar estas tensiones es preciso realizar un enfriamiento lento en la región en torno a la transición de fase.

Como la mayoría de los óxidos, el SBN presenta cierta tendencia a reducirse a altas temperaturas por pérdidas de oxígeno dando lugar a cristales con una coloración muy intensa. Este fenómeno, reversible, es particularmente notable cuando el ritmo de enfriamiento es muy alto. Por consiguiente, si queremos obtener cristales sin coloración, deberemos realizar todo el proceso de crecimiento en atmósfera oxidante y el enfriamiento a un ritmo no muy alto.

Teniendo en cuenta todas las consideraciones expuestas en este apartado en lo referente a las condiciones de enfriamiento, se ha elegido un ritmo de enfriamiento de 25 °C/h, que ha resultado satisfactorio para los cristales crecidos.

3.4.3. Cristales obtenidos

Siguiendo el procedimiento explicado en el apartado anterior se crecieron las muestras que aparecen en la Figura 3.8. Ambas muestras se crecieron a partir de fundidos de estequiometría congruente (es decir, en proporción $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$), con las concentraciones en fundido que se indican en la Tabla 3.4. Los parámetros de crecimiento fueron los mismos en ambos casos (velocidades de tiro alrededor de 0,8 mm/h y de giro alrededor de 19 rpm).

Como se aprecia en la Figura 3.8, los cristales obtenidos tienen diámetro uniforme y ocho caras naturales bien marcadas. Además presentaban un alto grado de transparencia, y aparentemente estaban libres de estrías.

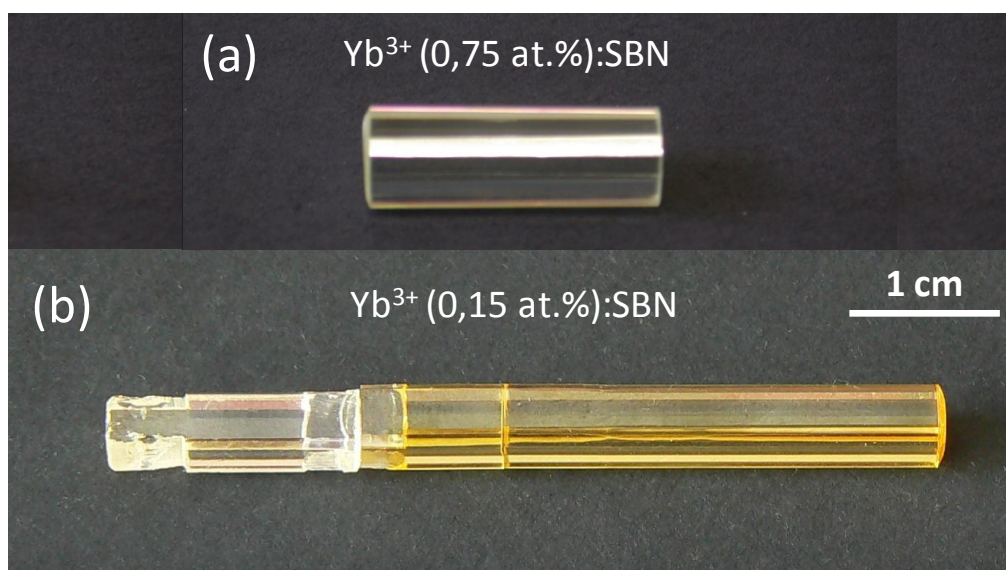


Figura 3.8. Muestras de Yb^{3+} :SBN obtenidas en la Universidad de Osnabrück. A la muestra (a) se le ha cortado la zona del germen, mientras que (b) muestra el cristal tal y como se extrajo del horno de crecimiento.

El cristal de mayor concentración (Figura 3.8 (a)) no presenta coloración, como es de esperar, dado que el Yb^{3+} presenta su única banda de absorción en el infrarrojo. El color amarillo del cristal de menor concentración (Figura 3.8 (b)) ha sido observado previamente por otros autores y se atribuye a la presencia de defectos que desplazan la banda de absorción del cristal hacia el visible, posiblemente a déficit de oxígenos. (Lee y col. 1998)

En la Figura 3.8 (b) también se aprecia que, como se ha comentado en el apartado anterior, los cristales carecen de cuello y hombro, debido a los pequeños gradientes de temperatura existentes en la región donde se localiza la interfase de crecimiento. En contrapartida, se observa que se ha podido obtener una muestra de gran longitud (~ 4 cm), sin perder homogeneidad ni control del diámetro, como publicaban otros autores. (Brice y col. 1971; Cockayne y col. 1972; Kubota y col. 2001; Lukasiewicz y col. 2008)

A partir de medidas de absorción y difracción de rayos X se determinó la concentración de Yb^{3+} en el cristal. Los datos obtenidos están recogidos en la Tabla 3.4. Se observó que sólo una fracción pequeña de los átomos presentes en el fundido (entorno a una cuarta parte) se incorpora al cristal, en buen acuerdo con los datos presentados por otros autores. (Ramirez, Jaque, Ivleva, y col. 2004)

	$[\text{Yb}^{3+}]_{\text{fundido}}$ (at. %)	$[\text{Yb}^{3+}]_{\text{cristal}}$ (at. %)	Coeficiente de segregación	
$\text{Yb}^{3+}(0,15 \text{ at\%}): \text{SBN}$	1,2	0,15	0,13	Este trabajo
$\text{Yb}^{3+}(0,76 \text{ at\%}): \text{SBN}$	3,0	0,76	0,25	Este trabajo
$\text{Yb}^{3+}(0,67 \text{ at\%}): \text{SBN}$	2,6	0,67	0,26	(Ramirez, Jaque, Ivleva, y col. 2004)

Tabla 3.4. Coeficientes de segregación en muestras de $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ crecidas por Czochralski

Este bajo nivel de incorporación de los átomos de Yb^{3+} a desde el fundido a la red de SBN viene apoyado por criterios estéricos, dado que el tamaño de dicho ión es grande si se lo compara con el tamaño del ión Nb^{5+} y pequeño comparado con los tamaños de los iones Ba^{2+} y Sr^{2+} .

Este bajo nivel de incorporación, unido al hecho de que sólo hemos cristalizado aproximadamente el 10% de la masa del fundido favorece la obtención de cristales con una concentración de Yb^{3+} homogénea.

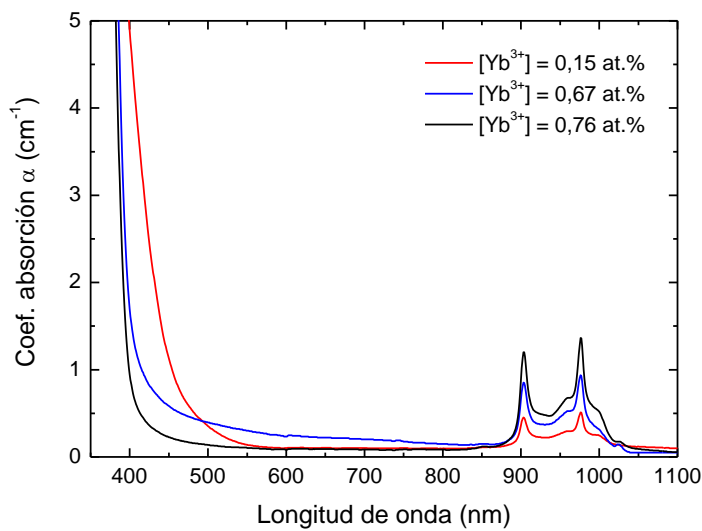


Figura 3.9. Coeficiente de absorción de los cristales de Yb³⁺:SBN usados en los experimentos de emisión láser, en polarización α .

Además de para la estimación de la concentración, las medidas de absorción sirven para tener una idea de los defectos presentes en el material, mediante la observación de la banda de absorción del SBN que aparece en la región ultravioleta del espectro, en torno a 400 nm, de acuerdo con trabajos anteriores. (Gao y col. 2000)

Lo primero que se observa es que de acuerdo con la fuerte coloración amarilla que presenta, el cristal de menor concentración tiene el borde de absorción desplazado hacia el rojo, lo que según algunos autores está relacionado con un déficit de oxígenos en la red. (Lee y col. 1998) Esta muestra se sometió a tratamientos térmicos (calentamientos a 1000°C en atmósfera de oxígeno) para intentar hacer desaparecer dicha coloración, sin lograrse el objetivo.

Dejando de lado este desplazamiento del borde de absorción, las dos muestras crecidas por nosotros (las de concentraciones de Yb^{3+} de 0,15 y 0,76 at.%) presentan una forma del borde muy diferente respecto a la tercera muestra (cuya concentración de Yb^{3+} es de 0,67 at. %) en la que se observa que el borde de absorción comienza a longitudes de onda mucho más largas que en los otros casos. Este tipo de forma suele estar relacionada a dispersión de luz en la muestra, que en nuestro caso atribuimos a la presencia de estrías de crecimiento en dicha muestra (estrías que podían observarse fácilmente con el ojo desnudo). La no presencia de estas dispersiones en las otras muestras apoya nuestra afirmación anterior de que ambas muestras están libres de estrías.

De la observación del borde de absorción de la muestra de concentración 0,76 at.%, puede esperarse que esta muestra presente un elevado grado de calidad óptica, hecho que se constató experimentalmente dado que en dicha muestra se obtuvo por primera vez oscilación láser del Yb^{3+} en la matriz de SBN (ver Capítulo 6).

3.5. Síntesis de nanopartículas de SBN

3.5.1. Crecimiento de nanopartículas

Durante los últimos 30 años se está dedicando un gran esfuerzo a la síntesis de nanocristales (partículas cristalinas con un tamaño comprendido entre 1 y 100 nm) motivado, no sólo por el interés científico fundamental de estudiar el efecto de la reducción de tamaño en las propiedades de los materiales, sino también por el gran número de aplicaciones tecnológicas que presentan. (Rogach y col. 2002; Schmid 2005) Para estas aplicaciones es de gran importancia que estos nanocristales tengan un tamaño uniforme, es decir, que la distribución de tamaños tenga una desviación típica $\sigma \leq 5\%$, ya que las propiedades físicas y químicas pueden ser fuertemente dependientes de las dimensiones. El mejor ejemplo de esto lo representan los nanocristales de semiconductores (puntos cuánticos, QDs) cuya emisión puede cubrir completamente el espectro visible con sólo modificar su tamaño. (Rogach y col. 2002)

Para la obtención de nanopartículas existen dos estrategias: partir de partículas grandes es ir reduciendo su tamaño progresivamente por métodos físicos, o sintetizar partículas pequeñas usando métodos químicos. La ventaja de los métodos físicos es que permiten producir grandes cantidades de nanopartículas, en detrimento del control de la uniformidad y del tamaño de las mismas. Por el contrario, con los métodos químicos se consigue sintetizar nanopartículas de tamaño uniforme y controlado, pero en cantidades menores que un gramo. Además la forma de las nanopartículas puede controlarse variando las condiciones de la reacción.

Para la síntesis de nanopartículas de SBN nosotros hemos recurrido a los métodos químicos, que se basan en la química de las disoluciones coloidales. Por ello, vamos a describir brevemente el mecanismo de formación de nanocristales por estos métodos. Como ya se ha comentado anteriormente, el proceso de síntesis de un cristal consta de dos etapas: una primera de nucleación, y una posterior de crecimiento del núcleo formado, que, aunque están íntimamente relacionadas, vamos a discutir separadamente por simplicidad.

El crecimiento de nanopartículas de tamaño uniforme se basa en la aparición súbita de un gran número de núcleos que posteriormente empiezan a crecer sin que se produzcan nucleaciones adicionales. Como todas las partículas nuclean casi simultáneamente, su historia de crecimiento es la misma. De ser de otro modo, el control de la distribución de tamaños sería muy complicado. Termodinámicamente, este tipo de nucleación homogénea significa que tiene que existir una barrera energía muy alta para que el sistema cambie espontáneamente en un momento dado de la fase homogénea a la heterogénea.

Hay dos tipos técnicas para conseguir experimentalmente una nucleación homogénea de nanocristales monodispersos en disoluciones orgánicas: las de “inyección caliente” y las de “calentamiento”. En los métodos de “inyección caliente” se produce un alto grado de sobresaturación por la inyección rápida de un exceso de precursor en una disolución surfactante caliente, produciéndose una repentina nucleación para aliviar el exceso de energía libre que produce la súbita sobresaturación. En los de “calentamiento se prepara una mezcla de los precursores, reagentes y disolventes a una temperatura baja y posteriormente se lleva a una temperatura mayor para que se inicie la reacción de cristalización. Este tipo de métodos es muy simple y más apropiado que el anterior para la producción a gran escala y la uniformidad de tamaños que puede conseguirse es comparable al que se consigue por métodos de “inyección caliente”. El procedimiento que hemos usado nosotros en la síntesis de nanopartículas de SBN pertenece a este tipo.

Una característica de los procesos de nucleación súbita, es que llegado un cierto momento de tiempo el número de partículas deja de aumentar y la concentración alcanza un máximo. A partir de este punto el sistema entra en la etapa de crecimiento y el número de partículas permanece constante o disminuye. Esta característica (el crecimiento sin nucleaciones adicionales) es lo que hace posible conseguir que la distribución estadística del tamaño de las partículas sea estrecha. Para que esto ocurra, es necesario que el final del proceso de nucleación ocurra lo más pronto posible. (Park y col. 2007)

Las técnicas experimentales usadas mayoritariamente son de tres tipos: reducción, descomposición térmica y métodos de sol-gel.

3.5.2. Proceso de síntesis de nanopartículas de SBN

De entre todas las técnicas existentes para la obtención de nanocristales, nosotros utilizamos un método de sol-gel, que son los que suelen usarse para la síntesis de óxidos. En concreto se usó el método conocido como método de Pechini o ruta de citratos modificada.

Este método, ya particularizado al caso del SBN, consiste en los siguientes pasos: (Wang y col. 2002; Monrós Tomás y col. 2003) (ver Figura 3.10)

Paso 1: Formación del gel

- Se preparó una disolución en ácido cítrico, $C_6H_8O_7$ (99.5% Alfa Aesar®), de cantidades estequiométricas de los acetatos de bario y estroncio $[(CH_3COO)_2Ba$ (99%, A.C.S., Aldrich®) y $(CH_3COO)_2Sr$ (99%, A.C.S., Aldrich®)], y oxalato niobato de amonio hidratado $[C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O$ (99,99% Aldrich®)].
- Se añadió polietilenglicol (PEG) (MW 100000, Aldrich®), y se mantuvo la disolución a unos 90°C bajo agitación intensa para que se desarrollara la reacción de poliesterificación entre el alcohol y el ácido quelante, es decir, hasta observar la densificación de la disolución.

- Esta disolución clara, se mantuvo durante tres días a 90°C para promover la formación del gel por evaporación del agua.

Paso 2: Descomposición térmica

- Este gel se carbonizó a 400 °C para conseguir la descomposición de la estructura orgánica, y obtener un precursor de espuma carbonosa.

Paso 3: Calcinación

- Por último, se calcinó esta espuma a 900°C durante dos horas en algunos casos, y a 800°C en otros (temperatura adecuada a la fase cristalina deseada). El producto final de este proceso es un polvo blanco, formado por agregados de partículas nanométricas (20-50 nm).

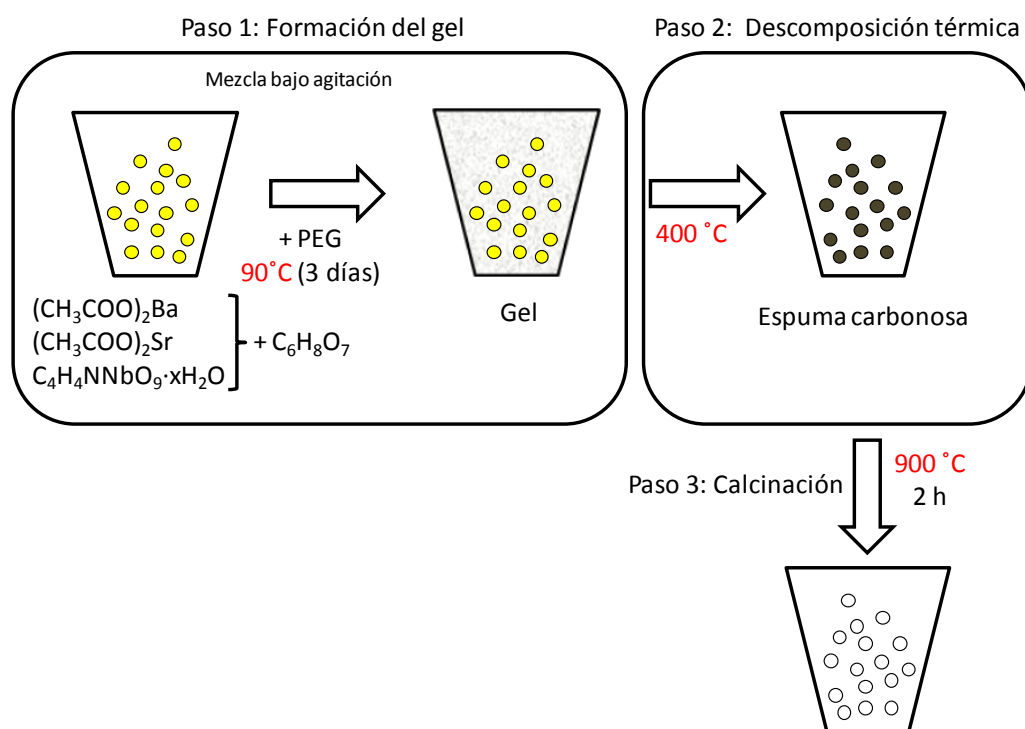


Figura 3.10. Esquema del proceso de síntesis de nanopartículas de SBN por el método de Pechini.

Los resultados de la caracterización de las distintas muestras obtenidas por este método se presentan en el siguiente apartado.

3.5.3. Caracterización de las muestras

La caracterización de las muestras en polvo obtenidas siguiendo el procedimiento explicado en el apartado anterior se realizó por técnicas de difracción de rayos X (XRPD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) para estimar su tamaño de grano y su composición.

La difracción de rayos X proporciona datos sobre la cristalinidad de las muestras, su composición y el tamaño de grano.

Para obtener los espectros de XRPD se usó un difractómetro Thermo ARL X'TRA, operando en geometría de Bragg-Brentano a una longitud de onda de $1,5418\text{\AA}$ (radiación $\text{CuK}\alpha$). (Figura 3.11)

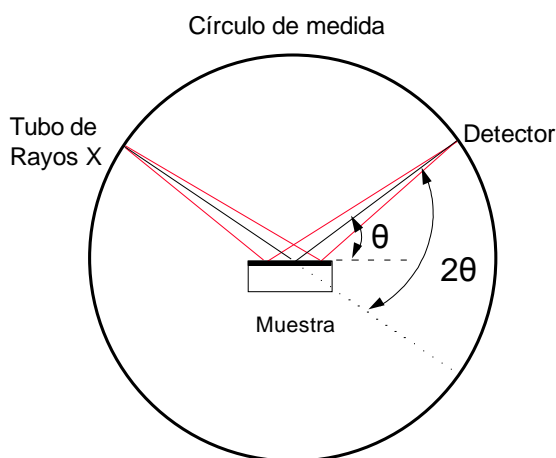


Figura 3.11. Geometría de Bragg-Brentano de medida de difracción de Rayos X en muestras en polvo

En la Figura 3.12 se muestra el espectro de difracción de rayos X de una de las muestras de nanopartículas de SBN sintetizadas.

Los espectros se analizaron de acuerdo con el método de Rietveld (Young 1993), usando el programa MAUD. El método de Rietveld usa la aproximación de mínimos cuadrados para ir refinando un perfil de línea teórico hasta que ajusta el espectro de difracción de rayos X medido. Las alturas, posiciones y anchuras de los picos así obtenidos pueden usarse para determinar muchos aspectos de la estructura del material.

Las posiciones de los picos permiten determinar la composición y estructura cristalina de las muestras. En la Figura 3.12 se ha representado junto al espectro experimental las posiciones e intensidades teóricas de los picos de difracción del SBN61. El buen acuerdo existente entre el patrón de difracción teórico y el experimental nos permite estar seguros de que las nanopartículas sintetizadas responden a la composición y estructura del SBN61.

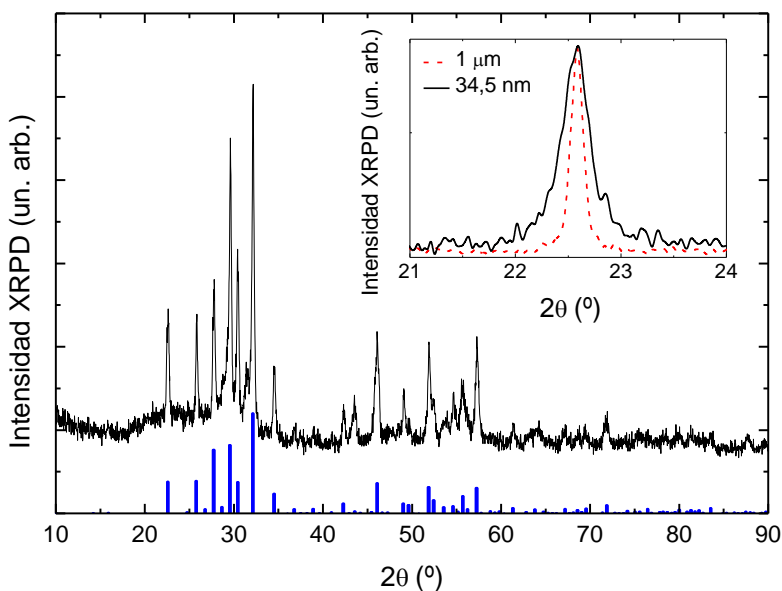


Figura 3.12. Espectro de difracción de Rayos X de la muestra de nanopartículas calcinada a 900°C . En el gráfico interior se ha representado en detalle uno de los picos del espectro junto con el mismo pico correspondiente a una muestra con un tamaño de partícula de $1\ \mu\text{m}$, para apreciar el ensanchamiento que acompaña a la reducción de tamaño.

Además del análisis de la composición y la estructura cristalina de las muestras, a partir de la anchura de los picos de difracción es posible estimar el tamaño de partícula, usando la ecuación de Debye-Scherrer para partículas esféricas (Ecuación 3.2):

$$D = \frac{1,2\lambda}{[(\Delta 2\theta)(\cos\theta)]}$$

Ecuación 3.2. Ecuación de Debye-Scherrer para estimar el diámetro de partículas esféricas

donde λ es la longitud de onda de la radiación, $\Delta 2\theta$ es la anchura de línea expresada en radianes, θ es la mitad del ángulo de difracción y D es el diámetro de partícula estimado. (Schmid 2005) De esta expresión puede deducirse que la reducción de tamaño va acompañada por un ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X, como puede apreciarse en el gráfico interior de la Figura 3.12, en el que se ha representado en detalle uno de los picos del espectro

En el caso de nuestras muestras, usando este método se estimaron unos tamaños de $(31,0 \pm 0,4)$ nm y $(34,5 \pm 0,8)$ nm, correspondiendo el mayor tamaño a las muestras calcinadas a 900°C , que además fueron las que mayor calidad cristalina presentaron.

Las medidas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se usaron para evaluar la morfología y la distribución de tamaños de las nanopartículas sintetizadas. En la Figura 3.13 se muestra un ejemplo de las micrografías obtenidas.

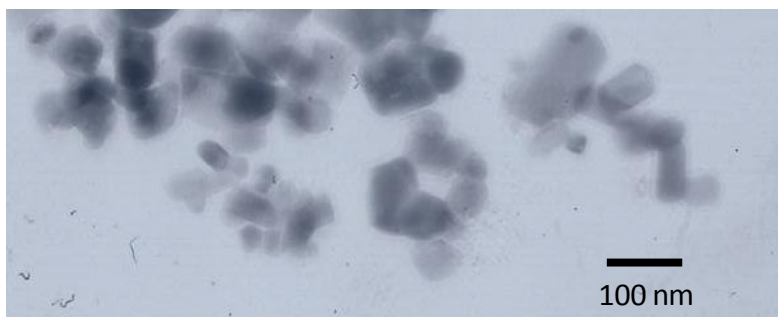


Figura 3.13. Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra de nanopartículas.

El método de Pechini descrito anteriormente dió lugar a nanopartículas no dispersables (como se aprecia en la imagen las partículas forman agregados), lo que dificulta la estimación del tamaño a partir de estas imágenes. Sí pudo apreciarse la existencia de un gran número de partículas con un tamaño acorde al estimado a partir de las medidas de difracción de Rayos X (entorno a 35 nm, aunque con una dispersión mayor que la obtenida de a partir del ajuste del espectro), acompañado por partículas mayores, en las que no fue posible distinguir si se trataba de partículas independientes o agregados. El histograma de tamaños obtenido a partir de las imágenes (contando unas 100 partículas) está representado en la Figura 3.14.

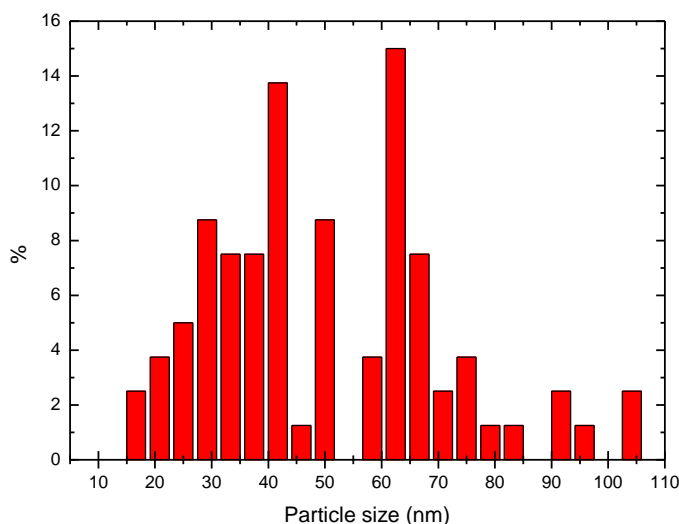


Figura 3.14. Distribución de tamaño de las partículas de SBN61 obtenidas usando el método de Pechini, de acuerdo con las medidas de TEM realizadas.

3.6. Conclusiones

- Se han crecido por primera vez monocristales de SBN dopados con Yb^{3+} de alta calidad óptica por el método de Czochralski, mediante la utilización de un horno especialmente adaptado a las características del SBN.
- Han conseguido sintetizarse nanopartículas de SBN con un tamaño inferior a 40 nm mediante un método disolución a alta temperatura, el método de Pechini.

-
- Yb^{3+} doped SBN monocrystals with high optical quality have been obtained for first time, by using a Czochralski furnace specially adapted to the SBN features.
 - SBN nanoparticles with a size below 40 nm have been synthesized by using the Pechini method, a high temperature solution method.

4. Técnicas experimentales

This chapter describes briefly the sample preparation and experimental techniques used during the making of this thesis:

- Measurements of luminescence, emission and absorption at high and low temperature.
- Measurements of laser oscillation
- Measurements of second harmonic generation.

4.1. Introducción

En este capítulo se describen brevemente la preparación de las muestras y las técnicas experimentales utilizadas durante la realización de este trabajo de tesis:

- Medidas de luminiscencia, de emisión y absorción a alta y baja temperatura.
- Medidas de oscilación láser
- Medidas de generación de segundo armónico.

4.2. Muestras utilizadas

Para la realización de los experimentos recogidos en esta memoria de tesis se han utilizado distintas muestras de SBN, todas ellas de composición congruente, aunque preparadas por distintos métodos.

Las muestras de SBN codopadas con Nd^{3+} e Yb^{3+} utilizadas en los experimentos de transferencia de energía fueron crecidas en la Universidad de Verona (Italia). El método utilizado para su preparación fue un crecimiento en disolución a alta temperatura, a partir de flujos consistentes en mezclas de tetrafluoratos de bario y estroncio, y óxidos de niobio (Nb_2O_5), iterbio (Yb_2O_3) y neodimio (Nd_2O_3) de alta pureza (99,99%), en proporciones adecuadas. Se prepararon diferentes muestras manteniendo la misma concentración de Nd^{3+} (1 at.%, referido al Nb^{5+} en el fundido) y variando la concentración de Yb^{3+} (0, 1, 2, 5, 7 y 10 at.% referido al Nb^{5+} en el fundido, respectivamente).

El cristal de Nd^{3+} :SBN, utilizado en los experimentos de espectroscopia de baja temperatura y los experimentos relacionados con la oscilación láser, fue crecido por el método de Czochralski en el Instituto de Cristalografía de Moscú (Rusia). La concentración de Nd^{3+} de la muestra es de 0,5 at.% referida al Nb^{5+} . Para los experimentos láser se cortó un cubo de $5\cdot5\cdot5\text{ mm}^3$, siendo el eje ferroeléctrico c del cristal paralelo a una de las caras. Para la realización de los experimentos de baja temperatura se cortó una muestra de $1\cdot5\cdot5\text{ mm}^3$, con el eje c paralelo a la dimensión más corta del cristal.

El cristal de Yb^{3+} :SBN fue crecido en la Universidad de Osnabrück por el método de Czochralski. Los detalles del crecimiento están especificados en el capítulo 3. La concentración de Yb de la muestra es de 0,75 at% en el cristal. Para la realización de los experimentos láser se cortó un cubo de $5\cdot6\cdot6\text{ mm}^3$. Para los experimentos de baja temperatura las dimensiones de la muestra fueron $0,8\cdot6\cdot6\text{ mm}^3$. En ambos casos el eje ferroeléctrico de la muestra es paralelo a la dimensión más corta del cristal.

Las distintas muestras de nanopartículas de SBN fueron crecidas en la Universidad de Verona. Los detalles también pueden encontrarse en el capítulo 3.

Las muestras crecidas por el método de Czochralski fueron cortadas y pulidas manualmente hasta grado óptico usando pasta de diamante. La rugosidad máxima de las muestras así preparadas es de 0,25 μm .

La Tabla 4.1 resume todas las muestras usadas en esta tesis, indicando en qué experimento se ha usado cada una.

Muestra	Método de crecimiento	Lugar	Apartado
Nd³⁺(1%):SBN; Nd³⁺(1%)Yb³⁺(1%):SBN; Nd³⁺(1%)Yb³⁺(2%):SBN; Nd³⁺(1%)Yb³⁺(5%):SBN; Nd³⁺(1%)Yb³⁺(7%):SBN; Nd³⁺(1%)Yb³⁺(10%):SBN Yb³⁺(5%):SBN	Disolución a alta temperatura	Universidad de Verona	Transferencia de energía
Nd³⁺(0,5%): SBN	Czochralski	Instituto de cristalografía de Moscú	Láser Baja temperatura
Yb³⁺(0,75%): SBN	Czochralski	Universidad de Osnabrück	Láser Baja temperatura
Nanopartículas SBN	Pechini Coprecipitación	Universidad de Verona	Generación de segundo armónico

Tabla 4.1. Muestras usadas en esta tesis

4.3. Caracterización óptica de la temperatura de transición de fase

El primer paso de la caracterización de las muestras fue la medida de la temperatura de transición de fase de los monocristales utilizados, es decir, las de $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ e $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$. Entre las posibles técnicas que es posible utilizar, nosotros recurrimos a la medida óptica, por su facilidad y rapidez.

Esta técnica utiliza la distribución de dominios que se genera de forma espontánea en los cristales de SBN en su fase ferroeléctrica, y que ya ha sido descrita en el Capítulo 2. Cuando un haz de luz incide en el cristal en la dirección perpendicular al eje ferroeléctrico del cristal, sufre dispersión en las paredes de los dominios, generándose un plano de luz dispersada perpendicular al eje c . A medida que el cristal se acerca a la temperatura de Curie la distribución de dominios va desapareciendo, y con ella el plano de luz dispersada, hasta dejar de observarse en la fase paraeléctrica. Es decir, puede caracterizarse la transición de fase ferroeléctrica midiendo la intensidad de luz dispersada en los dominios frente a la temperatura.

El montaje utilizado se muestra en la Figura 4.1. Como haz incidente se utilizó un láser de He-Ne polarizado linealmente con una intensidad de aproximadamente 2 mW/cm^2 . La intensidad dispersada se midió mediante un espectrómetro CCD (SM240 de CVI Spectral Products) acoplado a fibra. La fibra utilizada para recoger la luz dispersada (de $100 \mu\text{m}$ de diámetro y apertura numérica $\text{AN} = 0,22$) se colocó en posición perpendicular al haz láser incidente.

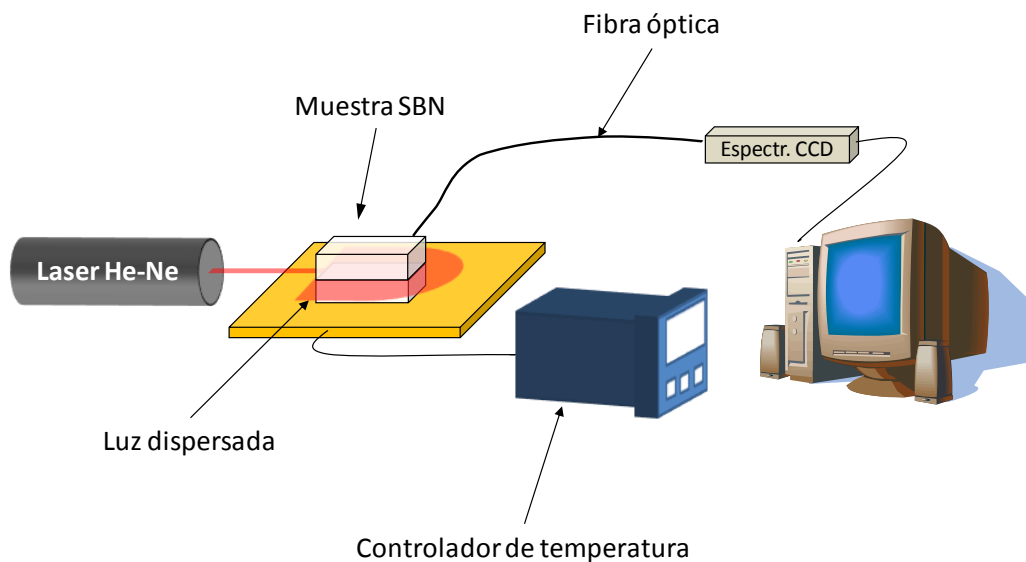


Figura 4.1. Montaje experimental usado para la caracterización de la temperatura de Curie de las muestras.

La variación de temperatura se llevó a cabo colocando la muestra sobre una placa de resistencias acoplada a un controlador de temperatura, cuya precisión es de 1°C . La medida de la temperatura se realizó mediante un termopar sujeto por presión mecánica a la muestra. El contacto térmico entre la placa y la muestra y la muestra y el termopar se aseguró mediante el uso de pintura de plata.

4.4. Espectroscopia

4.4.1. Absorción

Los espectros de absorción se obtuvieron usando dos espectrofotómetros distintos, ambos de doble haz, Hitachi U-3501 y Perkin Elmer Lambda 1050. El segundo se encuentra equipado con un módulo extra de detectores consistente en un fotomultiplicador R6872 para el rango UV/visible, un detector de InGaAs refrigerado por efecto Peltier para el rango de 860 a 1800 nm y un detector de PbS refrigerado por efecto Peltier en el rango de 1800 a 3300 nm.

Las medidas de baja temperatura se realizaron introduciendo en el espectrofotómetro Lambda 1050 un criostato de Helio de ciclo cerrado (Edwards Cryodrive 1.5). El control de temperatura se llevó a cabo con un controlador de Oxford Instruments.

4.4.2. Emisión

Las medidas de luminiscencia de emisión se realizaron en la configuración que se muestra en la Figura 4.2.

Como fuente de excitación se usaron distintos láseres dependiendo del experimento:

- Ti: Zafiro (Spectra Physics 3900) bombeado por un láser continuo de argón trabajando en régimen multilínea de 20 W de potencia máxima (Spectra Physics 2040) El láser de Ti: Zafiro es sintonizable en el rango espectral comprendido entre 710 y 950 nm y posee un ancho de banda inferior a 40 GHz (~ 0.1 nm). El haz de salida presenta un modo gaussiano (TEM00) y polarización lineal.

- MOPO (Spectra Physics Quanta Ray 730) bombeado por el tercer armónico de un láser de Nd^{3+} :YAG pulsado (355 nm). Del MOPO se obtienen dos haces sintonizables en longitud de onda, la radiación de alta energía (signal) sintonizable entre 400 y 700 nm, y la de baja energía (Idler) sintonizable entre 700 y 2000 nm. En ambos casos, la radiación es pulsada (pulsos 10 ns de duración y frecuencia de 10 Hz), con una energía promedio de 25 mJ por pulso a 550 nm y polarización lineal.
- Láser de diodo con longitud de onda en torno a 980 nm, ligeramente sintonizable con la temperatura, de la marca LIMO.
- Láser de diodo con longitud de onda en torno a 810 nm, ligeramente sintonizable con la temperatura, de la marca LIMO.
- Láser de N_2 (337 nm)

El haz de excitación se focalizó sobre la muestra usando una lente con distancia focal de 15 cm. La luminiscencia se recogió en configuración perpendicular al haz de incidencia mediante una lente con distancia focal de 5 cm, para posteriormente ser focalizada en el sistema de detección con otra lente con distancia focal de 15 cm.

Como sistema de detección se usó un monocromador (SPEX 500M) con una red de difracción de 1200 rendijas/mm con máxima eficiencia de difracción ("*blaze*") a 750 nm. El conjunto presenta una resolución de 0.02 nm y una dispersión de 1.6 nm/mm. Según el experimento se usaron los siguientes detectores al monocromador:

- Un dispositivo de carga acoplada de silicio (Synapse CCD, de la marca Horiba Jobin Yvon) refrigerado por efecto Peltier a -70°C .
- Un fotodiodo de Germanio refrigerado por Peltier (Oriel).

En los dos últimos casos para mejorar la relación señal/ruido se utilizó un amplificador lock-in (EG&G 5209).

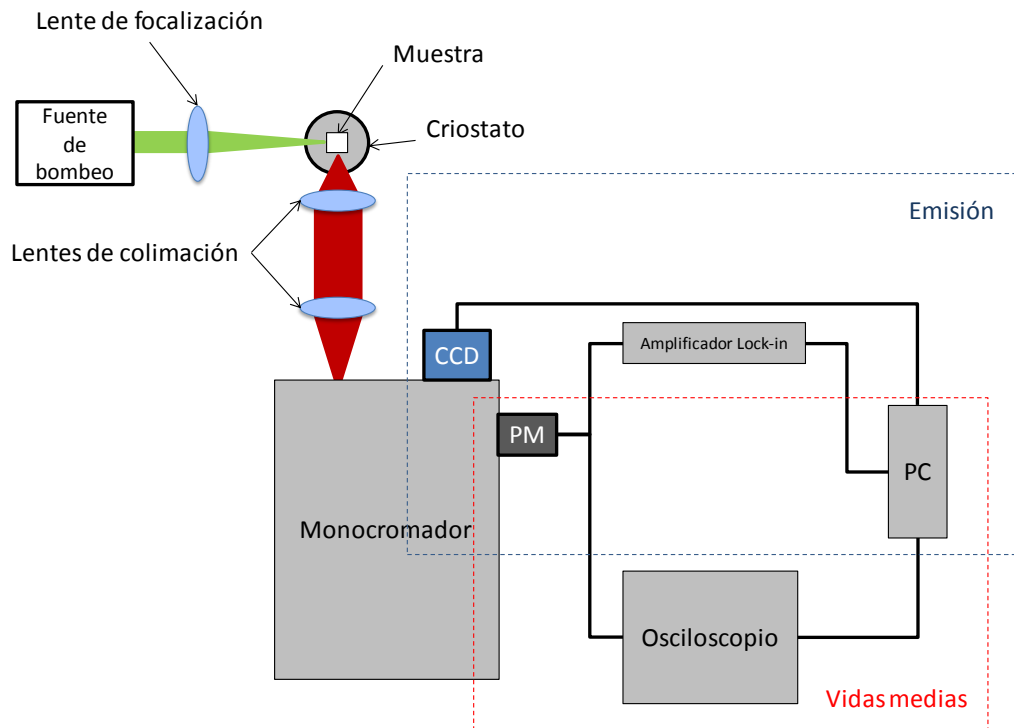


Figura 4.2. Montaje experimental usado en las medidas de espectroscopia de emisión

Para las medidas de emisión a baja temperatura se dispone de un criostato de ciclo cerrado de helio, provisto de un controlador de temperatura (modelo Varitemp HR1 de Leybold-Heraeus) que permite controlar la temperatura desde temperatura ambiente hasta 10K. La temperatura del sistema se mide por medio de un diodo de silicio acoplado al dedo frío del criostato. El vacío en el interior del criostato se realiza mediante una bomba turbomolecular (Drytel31 de Alcatel) hasta un orden de $5 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Transferencia de energía $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$

Como fuente de excitación se utilizó el láser de Ti:Zafiro (Spectra Physics 3900), que puede ser sintonizado a 800 y 980 nm. La luz emitida se focalizó usando el monocromador SPEX 500 M y detectada con un detector de germanio. Para mejorar la relación señal-ruido se utilizó el amplificador lock-in (EG&G 5209). La intensidad de excitación se varió cambiando la potencia del láser de excitación. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Anomalía de baja temperatura en $Nd^{3+}:SBN$ e $Yb^{3+}:SBN$

Las medidas de los espectros de emisión a baja temperatura se llevaron a cabo situando las muestras en el criostato de ciclo cerrado de He antes descrito. La temperatura de la muestra se varió desde baja temperatura (unos 10 K) hasta temperatura ambiente, usando el controlador de temperatura Vari-temp HR1.

Como fuente de excitación se utilizó el láser de Ti:Zafiro (Spectra Physics 3900) sintonizado a 793 nm, para excitar resonantemente a los iones Nd^{3+} . En el caso de la excitación resonante de los iones Yb^{3+} se utilizó como fuente el láser de diodo de longitud de onda entorno a 980 nm. Para la excitación en el ultravioleta se utilizó el haz del láser de nitrógeno, cuya longitud de onda es de 337 nm.

Como detector se usó en todos los casos la CCD de silicio de Horiba (Jobin Yvon) acoplada al monocromador SPEX 500M.

Influencia de los dominios ferroeléctricos en la acción láser del $Nd^{3+}:SBN$

Las medidas de luminiscencia se llevaron a cabo usando como fuente de excitación el láser de diodo de la marca LIMO sintonizado a una longitud de onda de 807 nm. La luminiscencia se dispersó usando el monocromador 500 M SPEX y fue detectada con el detector de germanio. Para grabar la señal se usó el amplificador Lock-in EG&G.

Los experimentos de baja temperatura se llevaron a cabo con el sistema antes descrito.

4.4.3. Vidas medias

Las medidas del tiempo de decaimiento de la luminiscencia se hicieron usando un montaje semejante al usado para la medida de la luminiscencia de emisión. (Figura 4.2) Como fuente de excitación el oscilador paramétrico óptico (Spectra Physics Quanta Ray 730). La señal se detectó usando un fotomultiplicador de InGaAs (modelo R2658 de la marca Hamamatsu) enfriado y se procesó mediante un osciloscopio digital (modelo Waverunner LT372 de la marca Lecroy con un ancho de banda de 500MHz). El nivel de trigger se ajustó usando como referencia la señal de entrada del MOPO.

En el caso del estudio de la transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (apartado 5.2). En el de la influencia de los dominios ferroeléctricos en la acción láser del $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ usando el sistema de baja temperatura descrito en el apartado anterior.

4.5. Oscilación láser

4.5.1. Cavidades láser

En todos los experimentos de oscilación láser realizados en esta tesis se usó una cavidad cuasi-hemisférica, longitudinal bombeada por uno de los extremos, según se muestra en la Figura 4.3.

En el caso de oscilación láser en la muestra de $\text{Nd}^{3+}\text{:SBN}$ se usó un espejo de entrada semiplano (con un radio de curvatura de 3 m) con alta reflectancia $R > 98.9\%$ para la longitud de onda láser (1060 nm) y transmitancia del 90% para la longitud de onda de bombeo (808 nm). Como espejo de salida se usó un espejo curvo con radio de 10 cm con una transmitancia del 1% a la longitud de onda del láser. La fuente de bombeo fue un láser de diodo (Modelo LIMO 25 F200 con fuente de alimentación LIMO LDD50) de 10 W de potencia acoplado a una fibra de 200 μm de diámetro y apertura numérica A.N. = 0,22. Este diodo proporciona un haz láser no polarizado con una longitud de onda entorno a los 808 nm, que es ligeramente sintonizable mediante la temperatura del diodo. El haz del diodo se colimó usando un colimador acoplable a la fibra y posteriormente se enfocó en el cristal láser mediante una lente cóncava con distancia focal de 5 cm.

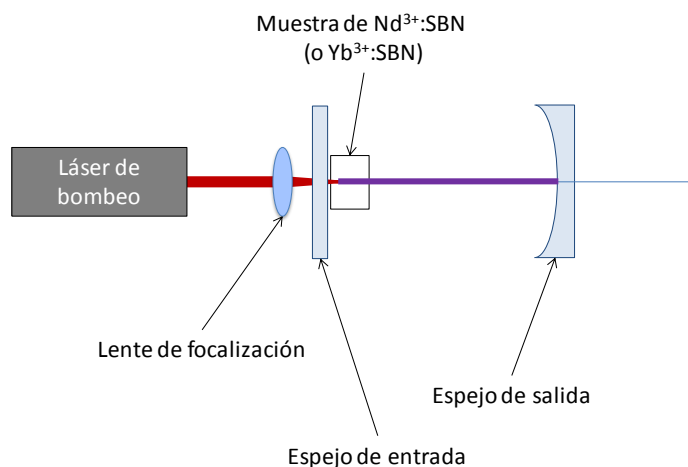


Figura 4.3. Esquema de la cavidad láser usada en la realización de esta tesis

La longitud de la cavidad usada fue de 9,5 cm, lo que da lugar a una cintura de haz de 100 μm . De acuerdo con la geometría de la cavidad, el cristal láser se situó lo más cercano posible al espejo de entrada, ya que de este modo se obtiene el mejor solape entre los modos de bombeo y láser y se reduce el umbral de oscilación. En estas condiciones el tamaño del haz dentro del cristal es de unas 100 μm .

Los experimentos láser se llevaron a cabo en las dos configuraciones que se consiguen variando la orientación del cristal de $\text{Nd}^{3+}\text{:SBN}$: con el eje ferroeléctrico c del cristal situado en dirección perpendicular al eje de la cavidad, y con el eje ferroeléctrico del cristal situado en dirección paralela al eje de la cavidad.

Para el caso del cristal de $\text{Yb}^{3+}\text{:SBN}$, se usó el mismo tipo de cavidad (cuasi-hemisférica, bombeada por un extremo). En esta ocasión se usó un espejo de entrada cuasi-plano de muy alta reflectancia para longitudes de onda comprendidas entre 1,02 y 1,10 μm , y un espejo de salida curvo, con radio de 10 cm y reflectancia del 99,2% en el rango de longitudes de onda de 900 a 1100 nm.

El bombeo se realizó por medio del láser de Ti:Zafiro previamente descrito, ya que presenta una calidad modal mejor que la de los láseres de diodo, sintonizado a una longitud de onda entorno a 900 nm.

El haz de bombeo se focalizó en el cristal de $\text{Yb}^{3+}\text{:SBN}$ mediante una lente de 5 cm de focal, que da un tamaño de haz de 40 μm dentro del cristal. La longitud de la cavidad se fijó en 9,7 cm, lo que da lugar a una cintura del haz láser de unos 100 μm .

El cristal de $\text{Yb}^{3+}\text{:SBN}$ se situó lo más cerca posible del espejo de entrada. En esta ocasión todos los experimentos se llevaron a cabo con el eje c del cristal en dirección paralela al eje de la cavidad.

La medida de la potencia total de los modos láser se llevó a cabo usando una termopila (modelo 407A de Spectra Physics).

La distribución espectral de los modos láser se midió mediante el espectrómetro CCD acoplado a fibra SM240 de CVI Spectral Products.

4.5.2. Medidas de deformación de haces

En el caso del cristal de Nd^{3+} :SBN se realizó un estudio del efecto de la temperatura sobre los haces implicados en la oscilación láser. Los montajes experimentales utilizados están esquematizados en la Figura 4.4.

Para los experimentos dentro de cavidad se usó la cavidad descrita en el apartado anterior situando la muestra sobre una resistencia acoplada a una fuente de voltaje (Figura 4.4 (a)). De este modo se pudo variar la temperatura de la muestra desde los 25 a los 90 °C, con una precisión de 2 °C. La temperatura se midió mediante un termopar sujeto a la muestra por presión mecánica. El contacto térmico entre la muestra y la resistencia y la muestra y el termopar se aseguró mediante el uso de pintura de plata.

La potencia láser se midió utilizando la termopila 407A de Spectra Physics. Gracias al gran tamaño del área de detección (circular con un diámetro de 2 cm), se pudo medir en todos los casos la potencia total del modo, ya que los tamaños no llegaron a superar el área de la termopila.

La distribución espacial de los modos láser y de bombeo fue registrada mediante una cámara digital, tras ser proyectados en una pantalla situada aproximadamente a 1 m del cristal de Nd^{3+} :SBN.

Para poder registrar simultáneamente los valores de la potencia de salida y la distribución espacial de los haces se usó un divisor de haz. El estado de polarización de la radiación de salida se seleccionó usando un polarizador de calcita.

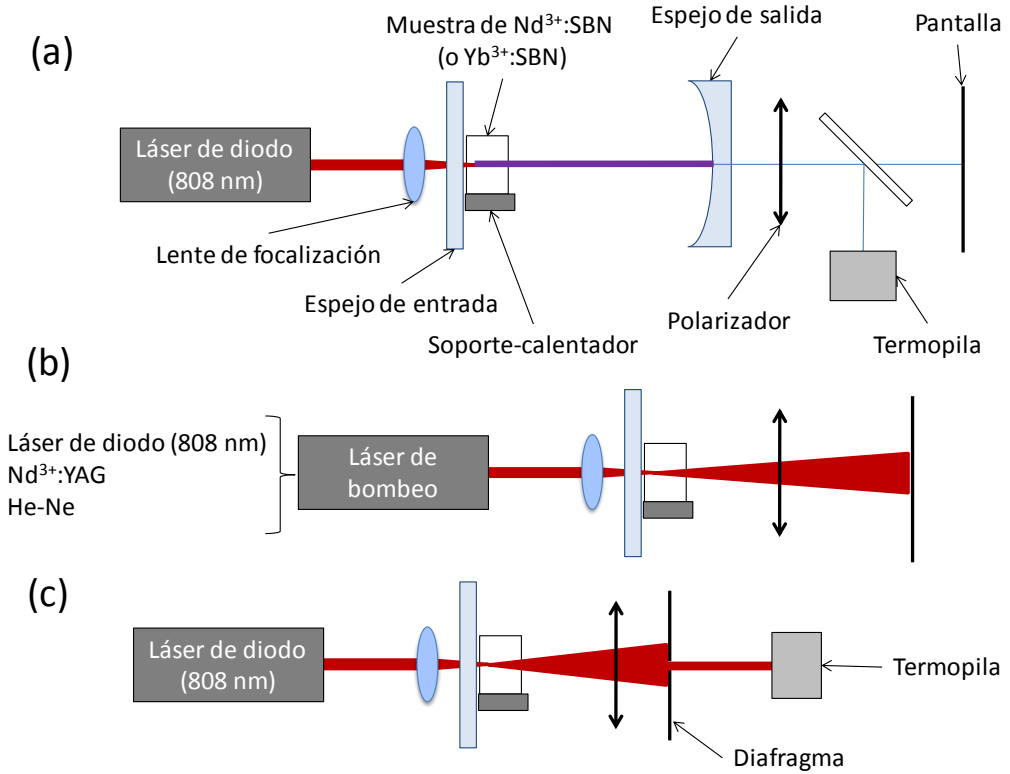


Figura 4.4. Montaje experimental medida deformación haces

Para los experimentos fuera de cavidad se usaron los montajes que se muestran en la Figura 4.4 (b) y (c).

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre el haz de bombeo 808 nm se usó el mismo láser de diodo usado en los experimentos dentro de cavidad (LIMO 25 F200). Para el estudio de la influencia de la temperatura sobre el haz láser de 1060 nm se usó un láser de Nd^{3+} :YAG acoplado a fibra y bombeado por diodo, que proporciona radiación láser a una longitud de onda de 1064 nm, 100% polarizada linealmente en un modo TEM_{00} . Después de ser colimados, los haces se enfocaron en el cristal de Nd^{3+} :SBN, situado sobre el sistema de control de temperatura, usando una lente con distancia focal de 5 cm.

La distribución espacial de los haces fue registrada usando la misma pantalla de proyección antes descrita. En este caso, la polarización fue seleccionada insertando el polarizador de calcita entre el cristal y la pantalla, cuando se trataba del láser de diodo a 808 nm, o girando el láser de Nd^{3+} :YAG.

Por último se analizaron la dependencia de la potencia en el eje de la cavidad con la temperatura y la polarización, después de que un haz de 808 nm haya atravesado el cristal de Nd^{3+} :SBN. Para realizar estas medidas se introdujo una rendija de 1 mm de diámetro entre la cara de salida del cristal y la termopila. La polarización del haz se seleccionó nuevamente usando un polarizador de calcita.

En la comparación de la deformación de los haces en muestras polidominio y monodominio se usó el haz de un láser de He-Ne, polarizado linealmente y con una intensidad de aproximadamente 2 mW/cm^2 , proyectado sobre una pantalla como se explica anteriormente.

4.6. Generación de segundo armónico

4.6.1. Autogeneración de segundo armónico durante la emisión láser.

Las altas densidades de potencia existentes en la cavidad durante los experimentos de generación de emisión láser, permiten observar autodoblado del haz infrarrojo.

Esta radiación se recogió colocando una fibra óptica, de 100 μm de diámetro y apertura numérica de 0.22, sobre un sistema de posicionadores micrométricos que permitían situar el extremo de la fibra cerca de la zona donde se observaba la generación de segundo armónico. El espectro se analizó mediante el espectrómetro SM240 de CVI Spectral Products.

4.6.2. Generación de segundo armónico por nanopartículas

Para la realización de estos experimentos se depositaron las muestras en polvo en cubetas de cuarzo SUPRASIL® para espectroscopia (Hellma QS-100) Estas cubetas tienen una transmitancia del 90% en el rango de longitudes de onda comprendidas entre los 200 y los 2500 nm. Además se comprobó que en las condiciones de nuestros experimentos no aparecían efectos de autodoblado de la frecuencia infrarroja debidos a la cubeta.

Para estudiar la sintonización de la generación de segundo armónico por las nanopartículas de SBN, se empleó como fuente de luz fundamental el oscilador paramétrico óptico (MOPO Spectra Physics Quanta Ray 730) bombeado por el tercer armónico de un láser de YAG:Nd pulsado (355 nm), que proporciona pulsos de 10 ns con una energía media por debajo de los 2 mJ.

El haz del sistema MOPO fue ligeramente focalizado sobre los cristales con una lente de focal $f = 20$ cm, proporcionando una cintura de haz ~ 200 μm .

Esta radiación se recogió en configuración de reflexión, colocando una fibra óptica, de 100 μm de diámetro y apertura numérica de 0.22, lo más cerca posible de la zona donde se observaba el autodoblado de frecuencia. El espectro se analizó mediante el espectrómetro SM240 de CVI Spectral Products.

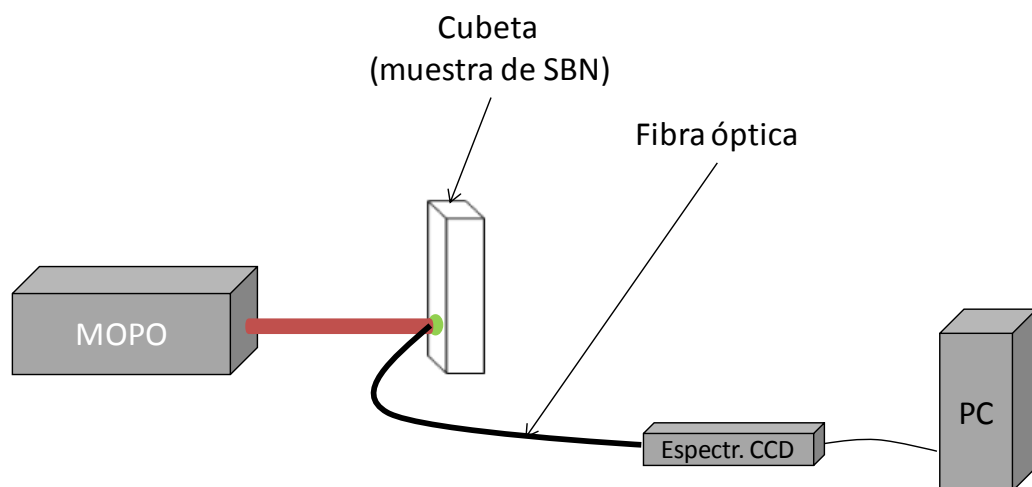


Figura 4.5. Montaje experimental para la medida de la intensidad de segundo armónico generada por las nanopartículas en polvo (Madrid)

Las medidas sobre el efecto de la reducción del tamaño de las nanopartículas de SBN en la generación de segundo armónico fueron realizadas en el Departamento Científico y Tecnológico de la Universidad de Verona (Italia), usando el montaje experimental de la Figura 4.5.

Para llevar a cabo la medida, se hizo incidir el haz fundamental (1064 nm) de un láser de Nd:YAG pulsado por Q-switch (de la marca Quanta System, modelo SYL-201), sin focalizar sobre una cubeta de cuarzo en la que se había depositado la muestra en polvo. El tamaño del haz se fijó en 4 mm de diámetro usando una rendija circular de tamaño graduable. La luz de segundo armónico generada (de 532 nm) se recogió en configuración de reflexión mediante una fibra óptica situada cerca del punto de incidencia del haz fundamental sobre la cubeta. La intensidad y la distribución espectral del haz de autodoblado fueron analizadas mediante un detector CCD de la marca Spectrum acoplado al monocromador de la marca Jobin-Yvon, HR 460.

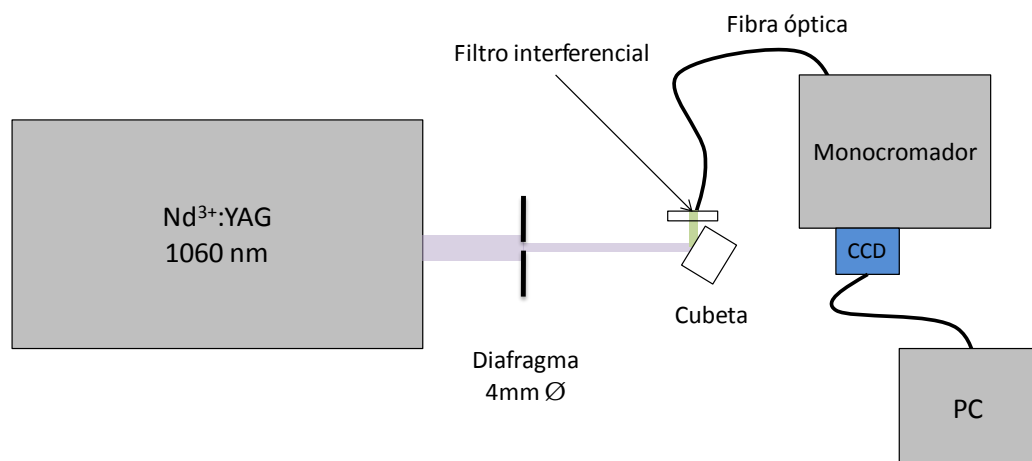


Figura 4.6. Montaje experimental para la medida de la intensidad de segundo armónico generada por las nanopartículas en polvo (Universidad de Verona, Italia)

5. Transiciones de fase y espectroscopia

As explained in Chapter 2 of this thesis report, the development of lasers based in SBN is interesting because of the possibility of obtaining tunable and pulsed light in the visible region. Among all possible laser ions, Yb^{3+} ion is particularly suitable because of its level structure, consisting of a single excited state. This prevents the occurrence of phenomena that can adversely affect the laser emission, for example, the phenomena of absorption by excited states, "up-conversion", warming induced by pumping or cross relaxation.

However, the existence of this unique excited state limits pumping wavelength to the one corresponding to the absorption band $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$, around 950 nm.

By contrast, Nd^{3+} lasers have a large number of possible pumping channels, given the existence of several excited states. The possibility of using different pumping wavelengths is of great interest in a nonlinear matrix as SBN due to the existence of phenomena of sum of frequencies between the pump radiation and laser emission, which allows obtaining tunable laser radiation in the blue. (Romero y col. 2001) In addition, Nd^{3+} ion has a number of bands whose absorption cross section is higher than the cross section of Yb^{3+} .

The possibility of developing a laser SBN meeting the good features of both ions is based on the existence of processes of energy transfer between Nd^{3+} and Yb^{3+} , enabling efficient laser oscillation of Yb^{3+} under pumping Nd^{3+} as it has been previously shown. (Petit y col. 2006)

So firstly, we have systematically studied the characteristics of $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer in congruent SBN crystals, to estimate the efficiency of that process and to understand the mechanism by which it occurs. The next experiments the evolution of the energy transfer with temperature was followed. Results are given in the first part of this chapter.

The second part of the chapter is devoted to the characterization of Nd^{3+} and Yb^{3+} luminescence at low temperature, as no studies on this subject appears in the literature, and structural changes at temperatures around 100 K has been postulated, as described in Chapter 2 of this thesis. (Xu y col. 1989; Ko y col. 2002; Woike y col. 2003)

It has previously been shown that the luminescent of optical ions is a very useful tool to follow the temperature evolution of the structural changes that take place in the SBN matrix during the ferroelectric phase transition (Ramirez, Bausa, y col. 2006), so we have used this tool in this section. Experiments were performed also with an ultraviolet excitation to try to follow the evolution of the visible luminescence band associated to charge transfer bands of the SBN matrix and, therefore is expected to present a great sensitivity to changes in the structure of the material.

5.1. Introducción

Como ya se explicó en el capítulo 2 de esta memoria de tesis, el desarrollo de láseres en la matriz de SBN, resulta interesante debido a la posibilidad de obtener luz sintonizable y pulsada en la región visible. Entre todos los posibles iones láser, el ión Yb^{3+} es especialmente apropiado gracias a su estructura de niveles, que consta de un único estado excitado. Esto evita la aparición de fenómenos que pueden influir negativamente en la emisión láser, como por ejemplo, los fenómenos de absorción por estados excitados, “up-conversion”, calentamiento inducido por el bombeo o relajación cruzada.

Sin embargo, la existencia de este único estado excitado limita las longitudes de onda de bombeo a las comprendidas dentro la banda de absorción $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$, en torno a 950 nm.

Por el contrario, los láseres de Nd^{3+} presentan un gran número de posibles canales de bombeo, gracias a la existencia de varios estados excitados. La posibilidad de usar distintas longitudes de onda de bombeo resulta de gran interés en una matriz no lineal como el SBN dada la aparición de fenómenos de suma de frecuencia entre la radiación de bombeo y la de emisión láser, lo que permite la obtención de radiación láser sintonizable en el azul. (Romero y col. 2001) Además, el Nd^{3+} presenta un cierto número de bandas cuya sección eficaz de absorción es mayor que la correspondiente a la banda del Yb^{3+} .

La posibilidad de desarrollar un láser de SBN que reúna las buenas características de ambos iones se basa en la existencia de procesos de transferencia de energía entre el Nd^{3+} y el Yb^{3+} , lo que permitiría oscilación láser eficiente del Yb^{3+} bajo bombeo del Nd^{3+} , como ya se ha demostrado previamente. (Petit y col. 2006)

Sin embargo, el objetivo fundamental de estos experimentos era ir más allá de la caracterización del proceso de transferencia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ a temperatura ambiente, y realizar el estudio de su evolución con la temperatura. Dado que los procesos de transferencia de energía son altamente dependientes de la distancia entre los centros donantes y los aceptores se esperaba que la eficiencia de transferencia se viera fuertemente afectada por una transición de fase estructural como es la transición de fase del SBN. De este modo se tendría un método alternativo para estudiar el efecto de la transición de fase en la estructura del material.

Por ello, en primer lugar se han estudiado sistemáticamente las características de la transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ en cristales de SBN congruente, para estimar la eficiencia de dicho proceso, así como entender el mecanismo por el que se produce. A continuación se realizaron experimentos para seguir la evolución de la transferencia de energía con la temperatura. Los resultados están recogidos en la primera parte de este capítulo.

En la segunda parte del capítulo se ha realizado la caracterización de la luminiscencia a baja temperatura de los iones Nd^{3+} e Yb^{3+} , dado que no aparecen en la literatura estudios detallados de su evolución, y, sin embargo, sí se ha postulado la existencia de cambios estructurales a temperaturas en torno a 100 K, como se describió en el capítulo 2 de esta tesis. (Xu y col. 1989; Ko y col. 2002; Woike y col. 2003) Anteriormente se ha demostrado que los iones luminiscentes son herramientas muy útiles para seguir la evolución con la temperatura de las transformaciones que tienen lugar en la matriz de SBN durante la transición de fase ferroeléctrica (Ramirez, Bausa, y col. 2006) y para ello se han usado en esta sección. Se ha realizado, además, la excitación con un haz ultravioleta para intentar seguir también la evolución de la luminiscencia visible que aparece asociada a bandas de transferencia de carga de la matriz de SBN, y que, por tanto, es de esperar que presente una gran sensibilidad a los cambios en la estructura del material.

5.2. Transferencia de energía Yb-Nd

Un proceso de transferencia de energía es aquel por el que un centro excitado se relaja al estado fundamental comunicando su energía a un segundo centro cercano al primero, que pasa a un estado excitado. Al primer centro se le conoce normalmente como donante, D (en nuestro caso el Nd^{3+}) y al segundo centro como aceptor, A, (en nuestro caso el Yb^{3+}). Cuando el donante comunica su energía al aceptor sin que exista emisión de fotones este proceso se conoce como transferencia de energía no radiativa.

Para que aparezcan fenómenos de transferencia de energía debe existir algún mecanismo de interacción entre el donante en estado excitado, D^* , y el aceptor, A. Cuantitativamente, esto se mide con la probabilidad de transferencia de energía, que, según el modelo propuesto por Foxter y Dexter puede expresarse como: (Forster 1949; Dexter 1953)

$$W_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_D \psi_{A^*} | H_{\text{int}} | \psi_{D^*} \psi_A \rangle|^2 \int g_D(E) g_A(E) dE$$

Ecuación 5.1. Probabilidad de transferencia no radiativa (Dexter 1953)

donde ψ_D y ψ_A son las funciones del onda de los estados fundamentales del donante y el aceptor respectivamente, y ψ_{D^*} y ψ_{A^*} las funciones de onda de los estados excitados y H_{int} el hamiltoniano de interacción entre donante y aceptor.

La integral de la Ecuación 5.1 representa el solapamiento entre la función de forma de línea de emisión normalizada del donador, $g_D(E)$, y la función de forma de línea de absorción del aceptor, $g_A(E)$. Este término es necesario para que exista conservación de la energía y es máximo cuando el aceptor y el donante son centros con niveles de energía que coinciden. En ese caso se dice que existe un proceso de transferencia de energía resonante.

Sin embargo, cuando el donante y el aceptor son centros diferentes (como es nuestro caso) es frecuente que exista una diferencia de energías entre los estados del aceptor y del donante. En esa situación, para que existan procesos de transferencia de energía eficientes, se necesita la interacción con asistencia de fonones de la red de energía adecuada, $\hbar\Omega$ y al proceso se le conoce como transferencia de energía asistida por fonones.

5.2.1. Procesos de transferencia de energía en Nd^{3+} , Yb^{3+} :SBN

El primer paso de nuestro estudio consistió en comprobar la viabilidad de los procesos de transferencia de energía eficiente entre el ión donante (Nd^{3+}) y el ión aceptor (Yb^{3+}). Para ello se estudiaron los espectros de absorción y de emisión de muestras de Nd^{3+} :SBN e Yb^{3+} :SBN congruente crecidas por método de flujo (capítulo 4).

En la Figura 5.1 se muestran los espectros no polarizados de emisión del Nd^{3+} (transición ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$) y de absorción del Yb^{3+} (transición ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$) en la región comprendida entre los 840 y los 1040 nm.

Al contrario de lo que ocurre en la mayoría de cristales o vidrios codopados con Nd^{3+} e Yb^{3+} , (Ryba-Romanowski y Golab 1997; Batalioto y col. 1999; Qiu y col. 1999; Jaque, Ramirez, y col. 2003; Liégard y col. 2005) en esa región se observa un claro solapamiento entre la emisión del ión donador (el Nd^{3+}) y el aceptor (el Yb^{3+}), gracias al gran ensanchamiento de las bandas del Nd^{3+} y el Yb^{3+} que produce el desorden estructural de la matriz de SBN, y a que el desdoblamiento de los niveles del Yb^{3+} es mayor en SBN que en otros sistemas. (Romero y col. 2000; Ramirez, Jaque, Ivleva, y col. 2004) Además, en el caso del Yb^{3+} , este ensanchamiento es más importante debido a la ocupación de los cuatro sitios de red por parte del Yb^{3+} y al fuerte ensanchamiento inhomogéneo que produce la fuerte interacción electrón-fonón que experimentan típicamente los iones Yb^{3+} en matrices cristalinas. (Lupei y col. 1999; Ramirez, Bausa, y col. 2006)

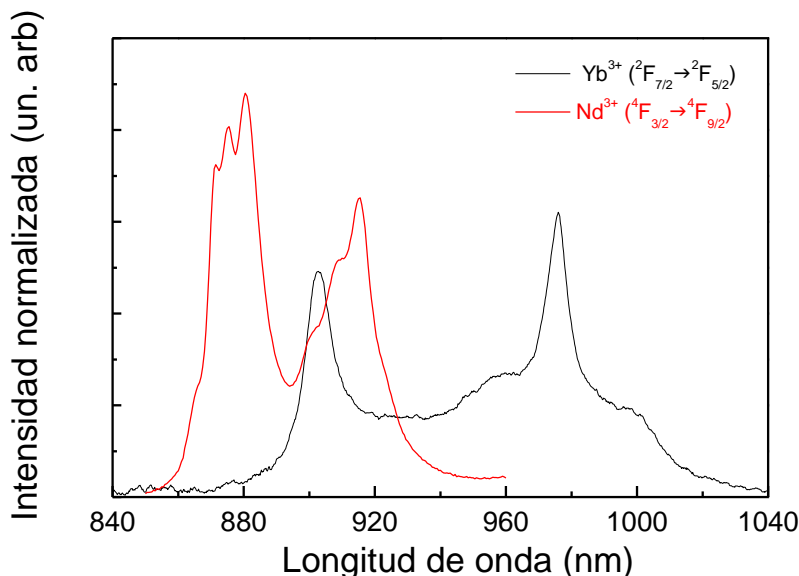


Figura 5.1. Región de solapamiento entre la banda de emisión del Nd^{3+} y la banda de absorción del Yb^{3+} .

De los datos de absorción y emisión representados en la Figura 5.1 y de datos anteriormente publicados puede obtenerse el esquema de niveles del Nd^{3+} y el Yb^{3+} en la matriz de SBN. (Ramirez, Jaque, Ivleva, y col. 2004) Dicho diagrama, con la posición en energías de los estados $^{2S+1}L_J$, están representados en la Figura 5.2.

En dicho diagrama puede observarse que los estados excitados $^4F_{3/2}$ del Nd^{3+} y $^2F_{5/2}$ del Yb^{3+} , están muy próximos en energía ($\Delta E \approx 636 \text{ cm}^{-1}$), lo que provoca el solapamiento entre ambos espectros que se observa en la Figura 5.1. Esta pequeña diferencia de energías tiene la importante consecuencia de permitir la existencia de procesos de transferencia de energía eficientes resonantes, es decir, sin necesidad de asistencia de los fonones de la red.

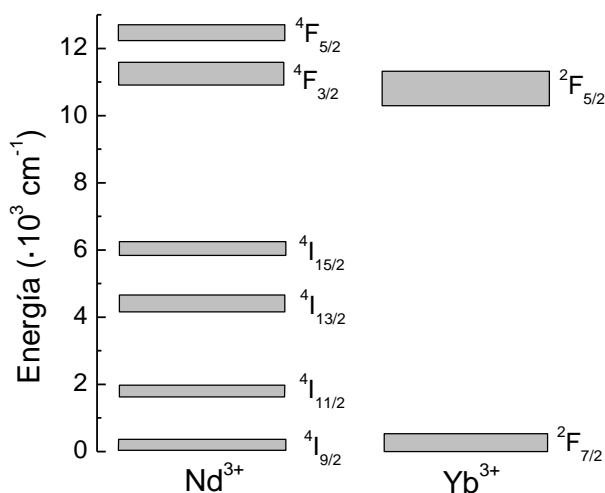


Figura 5.2. Esquema de niveles de energía del Nd^{3+} y el Yb^{3+} en SBN.

El producto $I(E) = g_D(E) \cdot g_A(E)$ de la Ecuación 5.1 se conoce como función de solapamiento y está representada en la Figura 5.3. De ella puede calcularse el valor de la integral de solapamiento $\int I(E) dE = 3,1 \text{ eV}^{-1}$, que es un valor mucho mayor que el que se encuentra en otros sistemas en los que la transferencia de energía ocurre asistida por fonones. (Ryba-Romanowski y Golab 1997; Batalioto y col. 1999; Qiu y col. 1999; Jaque, Ramirez, y col. 2003; Liégard y col. 2005)

El valor de la integral de solapamiento es notablemente mayor ($5,5 \text{ eV}^{-1}$) si se tiene en cuenta la asistencia de los fonones de energía 630 cm^{-1} , que corresponde al modo Raman más intenso del SBN a temperatura ambiente. (Speghini y col. 2006) De este modo, aunque los procesos de transferencia de energía asistidos por fonones son, en principio, menos probables que los resonantes, su participación en el proceso puede afectar a la eficiencia neta de transferencia de energía.

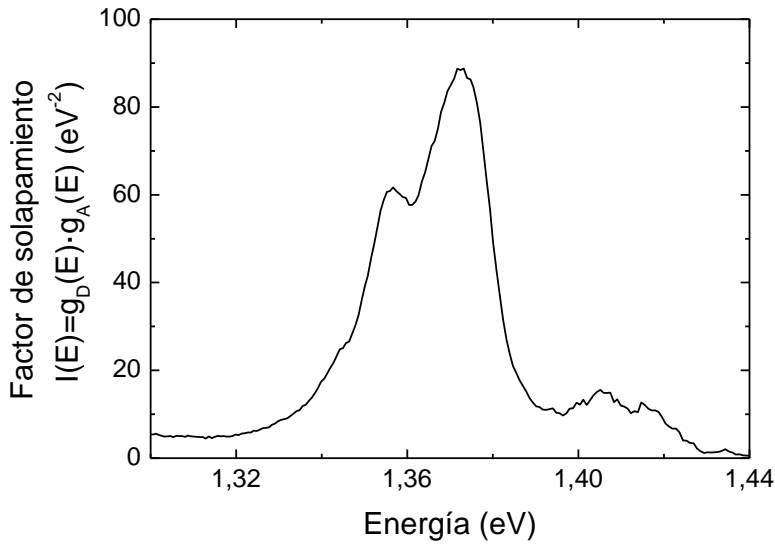


Figura 5.3. Función de solapamiento entre los niveles $^4F_{3/2}$ del Nd^{3+} y $^2F_{5/2}$ del Yb^{3+} en la región comprendida entre los 840 y los 1040 nm (sin asistencia por fonones).

Por último se ha comparado el caso del SBN con el de otras matrices codopadas con Nd^{3+} e Yb^{3+} . En la Figura 5.4 está representado el valor de la integral de solapamiento (sin asistencia por fonones) en función de la diferencia de energía, ΔE , entre los estados $^4F_{3/2}$ del Nd^{3+} y $^2F_{5/2}$ del Yb^{3+} para varias matrices cristalinas. La diferencia de energía ΔE se estimó tomando la distancia entre los baricentros de la emisión del Nd^{3+} ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) y la absorción del Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$). En dicha Figura 5.4 puede observarse que, entre todos los materiales comparados, sólo se han encontrado referencias de un material que presente un solapamiento mayor entre los niveles, el $Nd^{3+}:K_5Bi_{0,9}Yb_{0,1}(MoO_4)_4$. (Balda y col. 2005) También puede verse que comparado con un material con una diferencia de energía entre niveles semejante, el $Nd^{3+}:YAlO_3$, la integral de solapamiento tiene un valor mayor, gracias al gran ensanchamiento inhomogéneo de las bandas ópticas de los iones incorporados en la matriz de SBN, y al desdoblamiento de los niveles.

Por lo tanto, puede considerarse al SBN un material apropiado para conseguir procesos de transferencia de energía $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ eficientes.

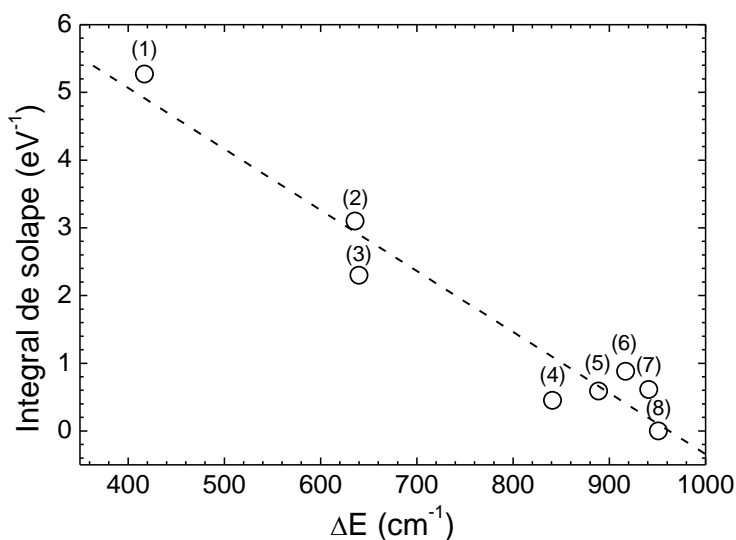


Figura 5.4. Integral de solapamiento entre la banda de emisión del Nd³⁺ y la absorción del Yb³⁺ normalizadas, frente a la distancia en energía entre los niveles excitados ⁴F_{3/2} del Nd³⁺ y ²F_{5/2} del Yb³⁺ en diferentes matrices: (1) K₅Bi_{0.9}-xNd_xYb_{0.1}(MoO₄)₄, (Balda y col. 2005) (2) Nd³⁺:Yb³⁺:SBN (este trabajo), (3) Nd³⁺:Yb³⁺:YAlO₃, (Weber 1971) (4) Cs₂NaNd_{0.4}Yb_{0.6}Cl₆, (Ryba-Romanowski y Golab 1997) (5) Nd³⁺:Yb³⁺:Pb(PO₃)₂, (Liégard y col. 2005) (6) 30PbF₂·20GaF₃·15InF₃·15ZnF₂·(19-x)CaF₂·xYbF₃·1NdF₃, (Batalioto y col. 1999) (7) 60ZrF₄·30BaF₂·4LaF₃·1NdF₃·5YbF₃, (Qiu y col. 1999) and (8) Nd³⁺:Yb³⁺:YAl₃(BO₃)₄, (Jaques, Ramirez, y col. 2003)

5.2.2. Mecanismo de transferencia de energía

El hamiltoniano que aparece en la Ecuación 5.1 puede involucrar distintos tipos de interacción: interacciones multipolares (eléctricas o magnéticas) o interacciones de intercambio. El que domine un mecanismo u otro depende fuertemente de la separación entre el centro donante y el aceptor y de la naturaleza de sus funciones de onda. (García Solé y col. 2005)

Las interacciones multipolares eléctricas pueden dar lugar a mecanismos de transferencia de energía de varios tipos, dependiendo de la naturaleza de las transiciones que involucran al centro donante y al aceptor. Así, cuando las transiciones del donor y el aceptor presentan carácter dipolar eléctrico la interacción que da lugar a la transferencia de energía serán interacciones eléctricas dipolo-dipolo (d-d). Estas interacciones son las que tienen mayor alcance y la probabilidad de transferencia asociada a ellas varía como $1/R^6$, siendo R la distancia de separación entre el centro donante y el aceptor.

Hay otros tipos de interacciones multipolares eléctricas, pero son relevantes a distancias menores que las interacciones dipolo-dipolo: las dipolo-cuadrupolo (d-q), cuya probabilidad de transferencia varía como $1/R^8$, y las cuadrupolo- cuadrupolo (q-q), que varían como $1/R^{10}$.

Así que la probabilidad de transferencia de energía debida a interacciones multipolares eléctricas dependerá de la distancia entre centros como:

$$W^t(R) = \frac{\alpha_{dd}}{R^6} + \frac{\alpha_{dq}}{R^8} + \frac{\alpha_{qq}}{R^{10}} + \dots$$

Ecuación 5.2. Probabilidad de transferencia debida a interacciones multipolares eléctricas según la distancia entre centros.

donde α_{dd} , α_{dq} y α_{qq} son parámetros que dependen de características espectroscópicas de los centros donante y aceptor, incluyendo el factor de solapamiento que aparece en la Ecuación 5.1. (Henderson y Imbusch 1989) Cuando tanto en el centro donante como en el aceptor están permitidas las transiciones a orden dipolar eléctrico, entonces $\alpha_{dd} > \alpha_{dq} > \alpha_{qq}$ y las interacciones de tipo dipolo-dipolo serán las dominantes. Si por el contrario las transiciones a orden dipolar eléctrico no están completamente permitidas para una de los centros es probable que las interacciones de orden superior tengan un efecto dominante sobre la probabilidad de transferencia a corta distancia.

Las interacciones multipolares magnéticas son mucho menos importantes que las eléctricas, pero se comportan de un modo similar a como se ha discutido anteriormente. Son relevantes únicamente a muy corta distancia.

Por último, las interacciones de intercambio sólo aparecen si los centros se encuentran a una distancia tan corta que existe un solapamiento directo de sus funciones de onda electrónicas. Debido a esto sólo son de importancia a distancias de primeros vecinos.

Sea cual sea el mecanismo de interacción que provoca la transferencia de energía, la existencia de estos procesos afecta a la vida media de fluorescencia del nivel excitado del centro donante, que en este caso tendría la expresión:

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{1}{(\tau_D)_0} + A^{nr} + W^t$$

Ecuación 5.3. Vida media de luminiscencia del donante con procesos de transferencia de energía.

donde τ_D es la vida media de luminiscencia del centro donante, $(\tau_D)_0$ es su vida media radiativa, A^{nr} es la tasa de desexcitación no radiativa debida a la relajación multifonónica y W^t es la tasa de desexcitación debida al proceso de transferencia de energía.

Por supuesto, también puede aparecer transferencia de energía entre centros del mismo tipo. Este tipo de transferencia se conoce normalmente como migración de energía.

En los materiales reales, los iones donantes y aceptores están distribuidos de manera no uniforme, lo que produce una distribución estadística de distancias entre dichos centros. Como consecuencia, la tasa de transferencia de energía es no homogénea y esto provoca que el decaimiento temporal de la intensidad de emisión del donador, $I(t)$, no sea exponencial.

La forma de la curva de decaimiento de la luminiscencia proporciona información sobre qué tipo de interacción es la dominante en el proceso de transferencia de energía. Por ello, el siguiente paso en nuestro trabajo fue el análisis de la forma de dichas curvas para determinar la naturaleza del proceso de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ en SBN. Dado que en nuestro material los centros donante y aceptor son iones dopantes, se encuentran a distancias suficientemente grandes para considerar en principio que los mecanismos de interacción dominantes serán multipolares eléctricos.

Para estudiar el mecanismo del proceso de transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ se usó una serie de muestras de SBN congruente dopadas con Nd^{3+} al 1 at.% e Yb^{3+} en concentraciones variables (1 at.%, 2 at.%, 5 at.%, 7 at.% y 10 at.%), a las que nos referiremos como Nd1Yb1, Nd1Yb2, Nd1Yb5, Nd1Yb7, y Nd1Yb10, respectivamente. Los detalles del crecimiento se encuentran en el capítulo 4 de esta memoria de tesis.

En primer lugar se observó que el codopado de las muestras de $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ con Yb^{3+} produce un aumento de la tasa de decaimiento de la emisión del Nd^{3+} , lo que es indicativo de que está teniendo lugar transferencia de energía por medio de un proceso no radiativo.

También se observó que la forma de la curva de decaimiento de la luminiscencia desde el estado $^4\text{F}_{3/2}$ del ión Nd^{3+} en función del tiempo presenta una forma no exponencial. En la Figura 5.5. se presenta como ejemplo la curva obtenida para la transición $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ de la muestra Nd1Yb5.

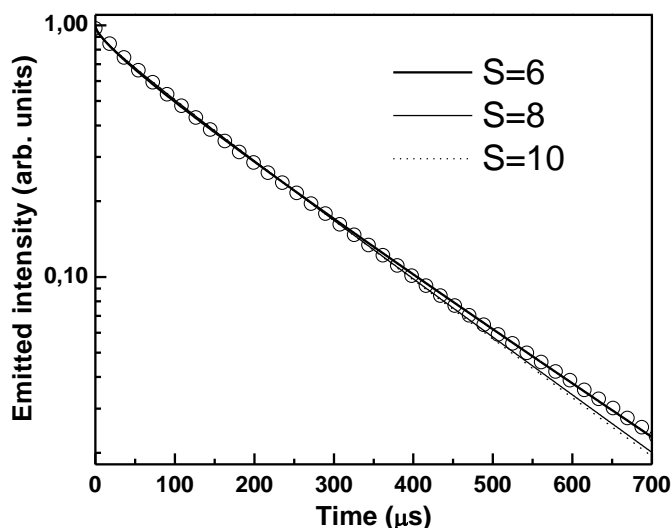


Figura 5.5. Dependencia temporal de la emisión del Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) para la muestra $\text{Nd}_{10}\text{Yb}_{90}$. Los círculos son datos experimentales. Las líneas están calculadas a partir de la Ecuación 5.4 para los casos de interacciones dipolo-dipolo ($S=6$), dipolo-cuadrupolo ($S=8$) y cuadrupolo-cuadrupolo ($S=10$).

De acuerdo con modelos anteriores, considerando un tiempo corto de excitación y la existencia de migración de energía entre donantes, la curva de decaimiento debería seguir una curva del tipo de la siguiente: (Forster 1949; Burshtein 1972)

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\frac{t}{(\tau_D)_0} - \gamma_S t^{3/S} - wt \right]$$

Ecuación 5.4. Decaimiento de la intensidad de emisión en casos de transferencia de energía.

donde t es el tiempo después de la excitación, $(\tau_D)_0$ es la vida media del donante en ausencia de procesos de transferencia de energía, S es un parámetro cuyo valor varía según el tipo de mecanismo de interacción ($S=6$ para dipolo-dipolo, 8 para dipolo-cuadrupolo y 10 para cuadrupolo-cuadrupolo), γ_S es una constante independiente del tiempo, que está relacionada con la transferencia de energía directa $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ (transferencia estática) y w es el parámetro de migración que tiene en cuenta la migración de donantes (transferencia dinámica).

Ajustando la forma de las curvas de decaimiento temporal experimentales a partir de la Ecuación 5.4 puede identificarse cuál es el mecanismo de interacción dominante. Para ello, el valor de la vida media se tomó $(\tau_D)_0 = 215 \mu s$ del trabajo de Romero y col. (Romero y col. 2000)

El mejor acuerdo entre los datos experimentales y la curva teórica dada por la Ecuación 5.4 se obtuvo para $S=6$, de lo que se deduce que el mecanismo de interacción dominante es eléctrico, de tipo dipolo-dipolo. Este tipo de interacción es el que se ha encontrado normalmente en otras matrices codopadas con Nd^{3+} e Yb^{3+} . (Batalioto y col. 1999; Jaque, Ramirez, y col. 2003; Balda y col. 2005)

Ajustando la curva de decaimiento de la Figura 5.5 a la Ecuación 5.4 se obtuvo un valor de $\gamma_6 = (21,6 \pm 0,1) s^{-1/2}$ y un parámetro de migración $w = (100 \pm 4) s^{-1}$.

Para procesos de transferencia de energía con mecanismos de interacción eléctricos dipolo-dipolo el valor del parámetro γ_6 tiene la expresión: (Forster 1949)

$$\gamma_6 = \frac{4}{3} \pi^{3/2} \rho_A \sqrt{C_{DA}}$$

Ecuación 5.5. Expresión de γ_6 para procesos de transferencia de energía dipolo-dipolo.

donde ρ_A es la densidad de aceptores y C_{DA} es conocido como micro-
parámetro de transferencia de energía y es una cantidad que se usa para com-
parar la habilidad de un sistema aceptor-donante para transferir energía entre
ellos, independientemente de la distancia entre los centros.

Dado que las concentraciones de iones dopantes de las que disponíamos
correspondían a las concentraciones en el fundido, se realizaron medidas de
fluorescencia de rayos X para obtener la concentración de átomos de Yb^{3+} en
el cristal. Se obtuvo que el porcentaje de iones Yb^{3+} incorporados al cristal os-
cila entre el 10 y el 20 % de los presentes en el fundido para todas las mues-
tras estudiadas. En concreto, para la muestra Nd1Yb5 resultó ser de un 15% de
la concentración del fundido, lo que nos permitió estimar una concentración
de aceptores en el cristal $\rho_A = 1,23 \cdot 10^{20} \text{ iones} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Usando ese valor de ρ_A se obtuvo un valor del microparámetro de trans-
ferencia de energía de $C_{DA} = 5,6 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$.

Los parámetros de la transferencia del resto de las muestras dopadas
con otras concentraciones de Yb^{3+} se obtuvieron del mismo modo. Los valores
obtenidos están recogidos en la Tabla 5.1 y representados en función de la
concentración de Yb^{3+} en la Figura 5.6.

Muestra	Parámetro de transferencia de energía $\gamma_6 \text{ (s}^{-1/2}\text{)}$	Microparámetro de transferencia de energía $C_{DA} \text{ (cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$	Tasa de migración de donantes $w \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Nd1	--	--	440±2
Nd1Yb1	6,5±0,1	1,3·10 ⁻³⁹	270±3
Nd1Yb2	9,6±0,2	6,9·10 ⁻⁴⁰	200±10
Nd1Yb5	21,6±0,1	5,6·10 ⁻⁴⁰	100±4
Nd1Yb7	37,4±0,3	8,6·10 ⁻⁴⁰	50±20
Nd1Yb10	45,8±0,3	6,3·10 ⁻⁴⁰	30±20

Tabla 5.1. Parámetros de la transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ obtenidos a par-
tir de los ajustes de las curvas de decaimiento de la luminiscencia a la Ecuación 5.3
y de la Ecuación 5.4.

Se encontró que tanto el parámetro de transferencia directa, γ_6 , como la tasa de migración de energía entre donantes, w , presentan variaciones con la concentración de dopantes. El parámetro de transferencia directa $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ aumenta con la concentración de iones Yb^{3+} , desde los $(6,5 \pm 0,1) \text{ s}^{-1/2}$ de la muestra Nd1Yb1, hasta los $(45,8 \pm 0,3) \text{ s}^{-1/2}$ de la muestra Nd1Yb10. Por el contrario, la tasa de migración de energía, w , entre centros donantes disminuye desde los $(440 \pm 2) \text{ s}^{-1}$ de la muestra Nd1, hasta los $(30 \pm 20) \text{ s}^{-1}$ de la muestra Nd1Yb10. Es decir, a medida que se aumenta el número de iones Yb^{3+} en el cristal, se favorece progresivamente la transferencia de energía directa (sin migración de energía entre los iones Nd^{3+}). Además, puede observarse que la contribución de la migración de energía es muy débil comparada con $1/(\tau_D)_0$ ($\sim 4650 \text{ s}^{-1}$).

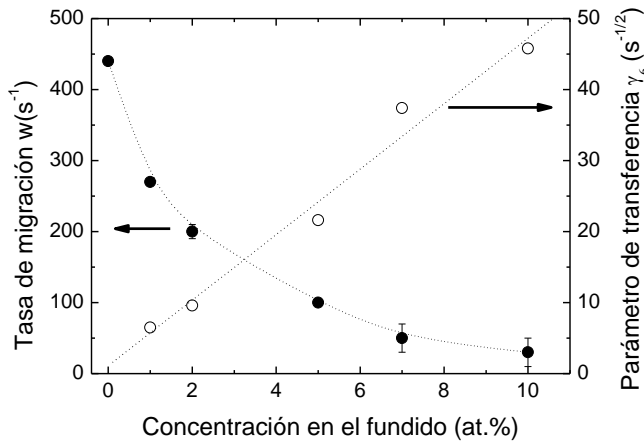


Figura 5.6. Tasa de migración entre donantes w y parámetro de transferencia directa γ_6 , en función de la concentración de Yb^{3+} en el fundido.

Por el contrario, los valores del microparámetro obtenidos fueron semejantes en todos los casos en los que se pudo determinar la concentración de Yb^{3+} en el cristal con precisión. La mayor imprecisión en la concentración apareció en la muestra Nd1Yb1, que por ello es la que presenta un valor notablemente distinto de C_{DA} . Teniendo estas imprecisiones en cuenta se estimó un valor del microparámetro de transferencia de energía de $5,8 \cdot 10^{-40} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$.

En la Tabla 5.2 están representados los valores del microparámetro que obtenidos para algunos de los materiales representados en la Figura 5.4, a fin de compararlos con el valor obtenido para el SBN. El valor obtenido para el microparámetro del SBN es menor que el que se ha publicado para los cristales de molibdato, pero mayor que el de los cristales de fluoroindogalato. Esto está de acuerdo con la Figura 5.4, ya que es de esperar que cuanto mayor sea el solapamiento entre las bandas de los iones, mayor habilidad tendrán los centros donantes de transferir su energía a los aceptores.

Sin embargo, en el caso de los cristales de borato de itrio y aluminio (YAB), que presentan un solapamiento entre los bandas del Nd^{3+} y el Yb^{3+} casi inexistente, el microparámetro de transferencia de energía tiene un valor mucho mayor que el de los materiales anteriores. Es decir, en contra de lo que podría esperarse, la Figura 5.4 no es una herramienta útil a la hora de predecir la tendencia del valor del microparámetro C_{DA} .

Material	Microparámetro de transferencia de energía C_{DA} ($\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$)	Energía del fonón efectivo (cm^{-1})	
SBN61	$5,8 \cdot 10^{-40}$	630	Este trabajo
$\text{K}_5\text{Bi}_{0,9-x}\text{Nd}_x\text{Yb}_{0,1}(\text{MoO}_4)_4$	$13,4 \cdot 10^{-40}$		
$30\text{PbF}_2 \cdot 20\text{GaF}_3 \cdot 15\text{InF}_3 \cdot 15\text{ZnF}_2 \cdot (19-x)\text{CaF}_2 \cdot x\text{YbF}_3 \cdot 1\text{NdF}_3$	$3,2 \cdot 10^{-40}$		
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	$180,0 \cdot 10^{-40}$	1030	Jaque 2004

Tabla 5.2. Valor del microparámetro de transferencia de energía en distintos materiales codopados con Nd^{3+} e Yb^{3+} .

La diferente tendencia que presenta el YAB se debe a que en este material existe un gran solapamiento entre bandas a temperatura ambiente, cuando se considera la asistencia de fonones de alta energía (1030 cm^{-1}). (Jaque, Ramirez, y col. 2003)

Cuando el solapamiento entre bandas se logra sin necesidad de asistencia de fonones o con la asistencia de fonones de baja energía, como es el caso del SBN, el proceso de transferencia está descrito por las ecuaciones que hemos usado anteriormente, que son expresiones para procesos de transferencia de energía resonante. En esos casos el valor del microparámetro sigue la tendencia que se muestra en la Figura 5.4.

De hecho se ha publicado que en el caso en el que estas condiciones no se cumplen (es decir, en el caso de transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ asistida por fonones de media o alta energía) el valor del microparámetro presenta un valor más grande para materiales que presentan una diferencia de energía entre niveles grande (como es el YAG) que para los materiales que tienen una diferencia de energía menor. (Batalioto y col. 1999)

Todas las contribuciones discutidas determinan el valor de la probabilidad de transferencia de energía, W^t en la Ecuación 5.3, que analizamos en la siguiente sección en función de la concentración.

5.2.3. Influencia de la concentración de Yb^{3+} en la eficiencia de transferencia de energía

La eficiencia de transferencia de energía, W^t , puede obtenerse de dos formas distintas: a partir de los espectros de emisión de las muestras, y a partir de las curvas de decaimiento temporal de la luminiscencia. La comparación de los resultados obtenidos por ambos métodos permite estimar la posible contribución de los procesos de transferencia de energía radiativos a la transferencia total, ya que los procesos de transferencia radiativos (luminiscencia interna) provocan un aumento de la intensidad emitida por los iones aceptores pero no provocan cambios en la vida media de los iones donantes. (Henderson y Imbusch 1989)

Por ello, en este apartado hemos calculado la eficiencia de transferencia de energía de ambos modos, y hemos estudiado la influencia de la concentración de Yb^{3+} sobre la misma.

Determinación de la eficiencia mediante medidas de luminiscencia continua

En la Figura 5.7 se muestran los espectros de emisión correspondientes a las transiciones $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ y $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ del Nd^{3+} (donante), y $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ del Yb^{3+} (aceptor) para todas las concentraciones de Yb^{3+} disponibles. La excitación se llevó a cabo con una longitud de onda de 808 nm, que corresponde a la transición $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ del ión Nd^{3+} (donor).

Para poder comparar la eficiencia de transferencia se han normalizado todos los espectros a la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ del Nd^{3+} ya que esta emisión está bien aislada de la emisión correspondiente a la $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ del Yb^{3+} .

Puede observarse que la intensidad de la emisión de Yb^{3+} que se obtiene a través de la excitación del Nd^{3+} aumenta con la concentración de aceptores. Esto se debe a que el incremento de la concentración de Yb^{3+} se traduce en la reducción de la distancia media $Nd^{3+}-Yb^{3+}$ y esto incrementa el ritmo de transferencia.

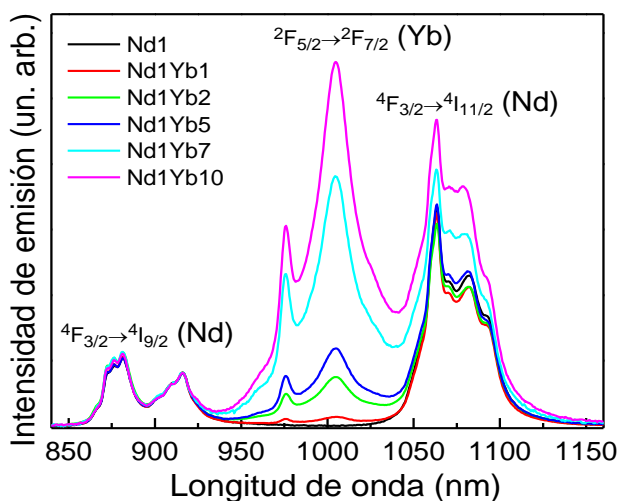


Figura 5.7. Espectros de emisión de los diferentes cristales de Nd^{3+} , Yb^{3+} :SBN, obtenidos bajo excitación de los iones Nd^{3+} (longitud de onda de 808 nm)

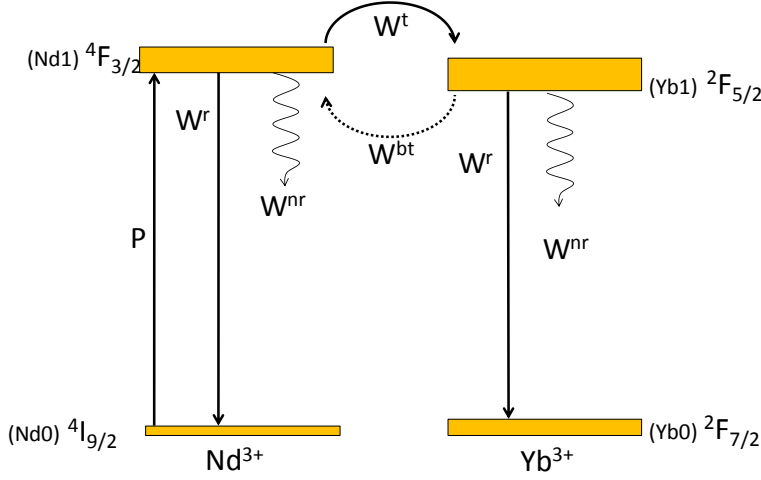


Figura 5.8. Vías de desexcitación de los iones Nd^{3+} en un sistema codopado con Yb^{3+} .

A partir del espectro de emisión puede determinarse la eficiencia de transferencia de energía η_t , definida como el número de iones Nd^{3+} que se desexcitan transfiriendo su energía a los iones de Yb^{3+} , dividida por la cantidad de iones Nd^{3+} desexcitados por unidad de tiempo.

Para ello vamos a denotar $n_{(\text{Nd}0)}$, $n_{(\text{Nd}1)}$, $n_{(\text{Yb}1)}$ y $n_{(\text{Yb}0)}$ a las densidades de población de los estados $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$ del Nd^{3+} y $^2\text{F}_{5/2}$ y $^2\text{F}_{7/2}$ del Yb^{3+} respectivamente (ver Figura 5.1). Las ecuaciones dinámicas que describen la población de estos estados serán:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{Nd}0}}{dt} &= -Pn_{\text{Nd}0} + n_{\text{Nd}1}(W_{\text{Nd}}^r + W_{\text{Nd}}^{nr}) + n_{\text{Nd}1}n_{\text{Yb}0}W^t - n_{\text{Nd}0}n_{\text{Yb}1}W^{bt} \\ &= -\frac{dn_{\text{Nd}1}}{dt} \\ \frac{dn_{\text{Yb}0}}{dt} &= n_{\text{Yb}1}(W_{\text{Nd}}^r + W_{\text{Nd}}^{nr}) + n_{\text{Nd}1}n_{\text{Yb}0}W^{bt} - n_{\text{Nd}0}n_{\text{Yb}1}W^t = -\frac{dn_{\text{Yb}1}}{dt} \end{aligned}$$

Ecuación 5.6. Ecuaciones dinámicas de población de los estados $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$ del Nd^{3+} , $^2\text{F}_{5/2}$ y $^2\text{F}_{7/2}$ del Yb^{3+} .

donde P es el ritmo de bombeo óptico, W^r es la probabilidad de desexcitación radiativa, W^{nr} es la probabilidad de desexcitación no radiativa, W^t es la probabilidad de transferencia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ y W^{bt} es la probabilidad de transferencia inversa $\text{Nd}^{3+} \leftarrow \text{Yb}^{3+}$ (back-transfer).

Como demostraremos en el siguiente apartado, la probabilidad de transferencia inversa $\text{Nd}^{3+} \leftarrow \text{Yb}^{3+}$ a temperatura ambiente es despreciable en comparación con la probabilidad de transferencia directa $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, así que la eficiencia de transferencia de energía tendrá la expresión:

$$\eta_t = \frac{n_{\text{Nd}1} n_{\text{Yb}0} W^t}{n_{\text{Nd}1} (W_{\text{Nd}}^r + W_{\text{Nd}}^{nr}) + n_{\text{Nd}1} n_{\text{Yb}0} W^t} = \frac{n_{\text{Yb}0} W^t}{(W_{\text{Nd}}^r + W_{\text{Nd}}^{nr}) + n_{\text{Yb}0} W^t}$$

Ecuación 5.7. Eficiencia de transferencia de energía.

En función de los datos espectrales y de las eficiencias cuánticas de fluorescencia del Nd^{3+} y el Yb^{3+} (η_{Nd} y η_{Yb}) la Ecuación 5.7 puede expresarse:(Jaque, Ramirez, y col. 2003)

$$\eta_t \approx \frac{\frac{1}{\eta_{\text{Yb}}} \int_{850 \text{ nm}}^{1150 \text{ nm}} I_{\text{Yb}}(\lambda) d\lambda}{\left(1 + \frac{\beta_{4I_{13/2}} + \beta_{4I_{15/2}}}{\beta_{4I_{9/2}} + \beta_{4I_{11/2}}}\right) \frac{1}{\eta_{\text{Nd}}} \int_{850 \text{ nm}}^{1150 \text{ nm}} I_{\text{Nd}}(\lambda) d\lambda + \frac{1}{\eta_{\text{Yb}}} \int_{850 \text{ nm}}^{1150 \text{ nm}} I_{\text{Yb}}(\lambda) d\lambda}$$

Ecuación 5.8. Eficiencia de transferencia en función de las intensidades de emisión.

donde $I_{\text{Yb(Nd)}}$ representan la intensidad de luminiscencia y $\beta_{4I_{9/2}}$, $\beta_{4I_{11/2}}$, $\beta_{4I_{13/2}}$, y $\beta_{4I_{15/2}}$ son las relaciones de intensidades ("branching ratios") de las transiciones desde el estado metaestable $^4F_{3/2}$, a los multipletes 4I_j del Nd^{3+} .

Del valor de vida media de luminiscencia obtenido para la muestra Nd1 ($\tau_F = 198 \mu\text{s}$) y de la vida media radiativa publicada previamente ($\tau = 257 \mu\text{s}$) se obtuvo un valor de eficiencia cuántica $\eta_{\text{Nd}} \approx 0,8$, lo que concuerda con resultados anteriores. (Romero y col. 2000)

En el caso del Yb^{3+} puede considerarse que la vida media de luminiscencia a baja temperatura coincide con la vida media radiativa, debido a la gran separación en energías existente entre el estado excitado $^2F_{5/2}$ y el estado fundamental $^2F_{7/2}$. De este modo, la eficiencia cuántica a temperatura ambiente puede calcularse de la relación entre la vida media de luminiscencia a temperatura ambiente y a baja temperatura, obteniéndose un valor $\eta_{\text{Yb}} \approx 0,9$. (Ramirez, Jaque, Ivleva, y col. 2004) Como valores de $\beta_{4I9/2}$, $\beta_{4I11/2}$, $\beta_{4I13/2}$, y $\beta_{4I15/2}$ se usaron $\beta_{4I9/2} = 0,396$; $\beta_{4I11/2} = 0,5$; $\beta_{4I13/2} = 0,1$; y $\beta_{4I15/2} = 0,004$. (Romero 2002)

Los valores de eficiencia de transferencia obtenidos en función de la concentración de Yb^{3+} están representados en la Figura 5.11, que se discutirá más adelante, cuando comparemos estos datos con los obtenidos bajo luminiscencia pulsada.

Determinación de la eficiencia mediante luminiscencia pulsada

La eficiencia de transferencia de energía η_t también puede obtenerse a partir de los datos de decaimiento temporal. En este caso tiene la expresión:

$$\eta_t = 1 - \frac{\tau_{\text{Nd-Yb}}}{\tau_{\text{Nd}}}$$

Ecuación 5.9. Eficiencia de transferencia de energía en función de las vidas medias.

donde $\tau_{\text{Nd-Yb}}$ y τ_{Nd} son las vidas medias del estado excitado $^4F_{3/2}$ del Nd^{3+} (donante) en muestras codopadas con Yb^{3+} y sin codopar, respectivamente.

Las curvas de decaimiento de la emisión del Nd^{3+} (medida a 1060 nm) que nos van a permitir obtener esos datos están representadas en la Figura 5.9.

Dado que en las muestras codopadas con Nd^{3+} e Yb^{3+} las curvas de decaimiento no tienen una forma exponencial, se ha tomado como tiempo de vida media el tiempo tras el cual la intensidad de luminiscencia ha decaído hasta un valor I_0/e , siendo I_0 su valor inicial.

En dicha figura también puede apreciarse que la intensidad emitida decae más rápidamente cuanto mayor es la concentración de Yb^{3+} en la muestra, lo que vuelve a indicar que el aumento del número de centros aceptores favorece el proceso de transferencia de energía.

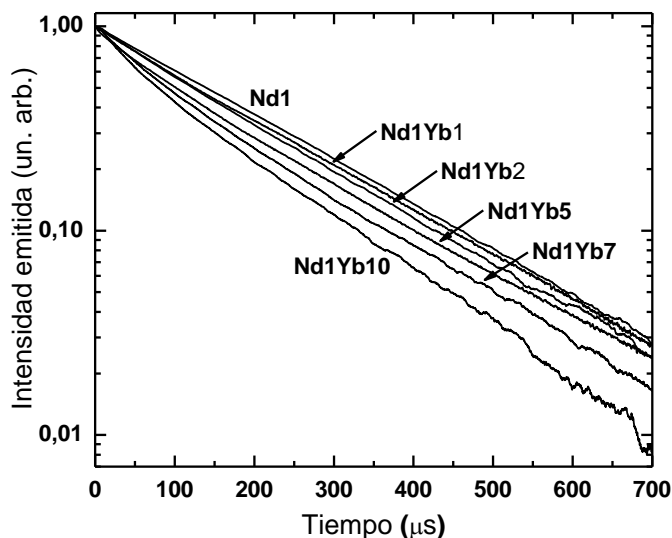


Figura 5.9. Evolución temporal de la emisión del Nd^{3+} ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) de las distintas muestras de Nd^{3+} , Yb^{3+} :SBN, obtenidas bajo excitación de 808 nm de longitud de onda.

La dependencia de la vida media $\tau_{\text{Nd-Yb}}$ con la concentración de Yb^{3+} , calculada a partir de las curvas de la Figura 5.9, está representada en la Figura 5.10 (puntos sólidos). Como ya se apreciaba en la figura original, el aumento de la concentración de Yb^{3+} va acompañado por un descenso de la vida media, desde los 189 μs que se obtienen para la muestra con menor contenido de Yb^{3+} (Nd1Yb1) hasta los 100 μs para la muestra con mayor contenido de Yb^{3+} (Nd1Yb10). El valor de la vida media que se obtuvo para el cristal sin Yb^{3+} (Nd1) fue de 198 μs .

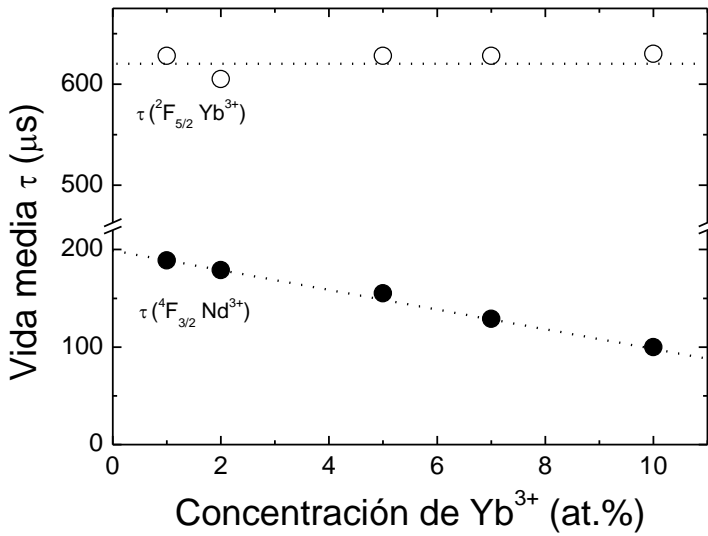


Figura 5.10. Vidas medias de la luminiscencia del Nd^{3+} (excitando a 808 nm, puntos negros) y del Yb^{3+} (excitando a 903 nm, puntos blancos) en función del contenido de Yb^{3+} en las muestras de Nd^{3+} , Yb^{3+} : SBN.

Usando estos datos y la Ecuación 5.9 puede calcularse la eficiencia de transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.

Los valores obtenidos para la eficiencia de transferencia a partir de los dos tipos de datos experimentales (intensidad de emisión y decaimiento temporal de la misma) están representados en la Figura 5.11.

En esta figura se aprecia un buen acuerdo entre los valores de eficiencias obtenidos por cada uno de los métodos, lo que nos permite afirmar que el proceso de transferencia de energía se produce fundamentalmente por vía no radiativa.

El valor de la eficiencia de transferencia de energía neta aumenta linealmente con la concentración de Yb^{3+} en el rango de concentraciones estudiado (desde $[\text{Yb}^{3+}] = 1 \text{ at.}\%$ hasta $[\text{Yb}^{3+}] = 10 \text{ at.}\%$). En ese rango se obtiene un aumento de eficiencia entorno al 50%.

Además, el hecho de que no se observe saturación indica que es posible aumentar aún más la eficiencia de transferencia incrementando el contenido en Yb^{3+} del cristal.

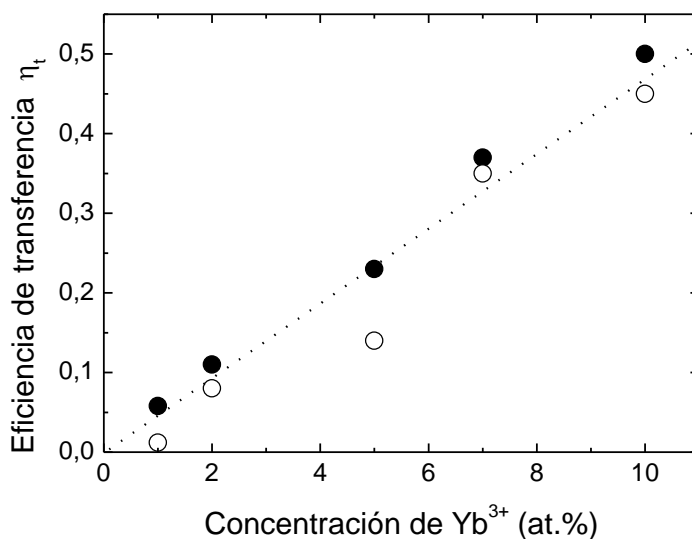


Figura 5.11. Eficiencia de la transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ en función de la concentración de Yb^{3+} obtenida a partir de los espectros de emisión de la Figura 5.7 de acuerdo con la Ecuación 5.8 (puntos huecos) y de las curvas de decaimiento de la luminiscencia de la Figura 5.9 de acuerdo con la Ecuación 5.9 (puntos sólidos) La línea punteada es una guía visual.

5.2.4. Transferencia de energía inversa

$\text{Nd}^{3+} \leftarrow \text{Yb}^{3+}$

Como ya se adelantó en la sección anterior, la transferencia de energía directa $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ no es el único proceso de transferencia de energía posible en nuestro sistema, sino que también pueden existir procesos de transferencia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ (transferencia inversa). La presencia de estos procesos puede provocar la reducción de la población de iones Yb^{3+} en estado excitado, reduciendo la transferencia de energía neta $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ contribuyendo negativamente a la eficiencia de un láser de Yb^{3+} que opere bajo bombeo del Nd^{3+} .

Principalmente hay dos mecanismos indicativos de la existencia de transferencia de energía inversa $\text{Nd}^{3+} \leftarrow \text{Yb}^{3+}$: (a) la relajación cruzada $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2}), \text{Nd}^{3+}({}^4\text{I}_{9/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{7/2}), \text{Nd}^{3+}({}^4\text{F}_{3/2})$ y, (b) relajación cruzada $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2}), \text{Nd}^{3+}({}^4\text{F}_{3/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{7/2}), \text{Nd}^{3+}({}^4\text{G}_{11/2})$.

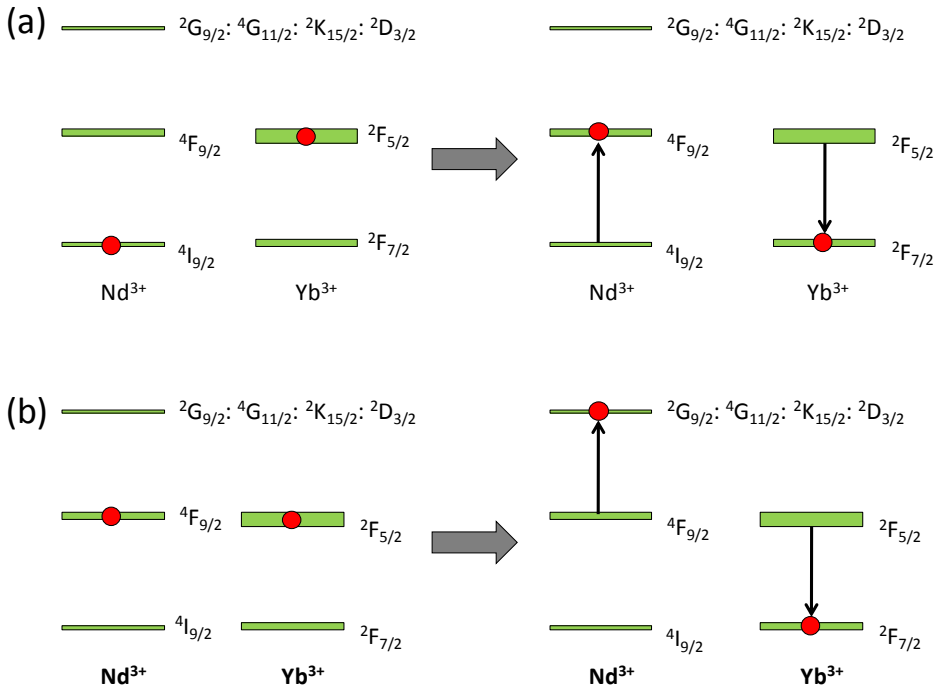


Figura 5.12. Posibles mecanismos de transferencia de energía inversa: (a) $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2}), \text{Nd}^{3+}({}^4\text{I}_{9/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{7/2}), \text{Nd}^{3+}({}^4\text{F}_{3/2})$; (b) $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2}), \text{Nd}^{3+}({}^4\text{F}_{3/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{7/2}), \text{Nd}^{3+}({}^4\text{G}_{11/2})$.

A continuación discutimos la posible viabilidad de ambos procesos en $\text{Nd}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$.

(a) Relajación cruzada $\text{Yb}^{3+}({}^2F_{5/2}), \text{Nd}^{3+}({}^4I_{9/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}({}^2F_{7/2}), \text{Nd}^{3+}({}^4F_{3/2})$

Para investigar la presencia de este mecanismo se realizaron medidas de la emisión de nuestro sistema bajo excitación de los iones Yb^{3+} (a 920 nm de longitud de onda). De entre todas la muestras disponibles se usó la que presentaba mayor concentración (Nd1Yb10), ya que, al ser los procesos de transferencia muy dependientes de la distancia entre centros, es en la que más probabilidad existe de que aparezca este tipo de procesos.

Como se comentó anteriormente, la probabilidad de transferencia depende de la existencia de solapamiento entre la banda de emisión del centro donante (en este caso el Yb^{3+}) y la de absorción del centro aceptor (el Nd^{3+}). Estas bandas están representadas en la Figura 5.13. En dicha figura puede observarse con claridad que, al contrario de lo que ocurriría en el caso de la transferencia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, no aparece solapamiento entre las bandas de los centros implicados en el proceso, lo que desfavorece la existencia de procesos de transferencia.

Efectivamente, en el espectro de emisión de la muestra bajo esta excitación, a 903 nm (Yb^{3+}), Figura 5.14, se observa únicamente la banda característica de los iones Yb^{3+} sin ninguna contribución de bandas de los iones Nd^{3+} . Esto se comprobó en un régimen de baja intensidad de bombeo, $5 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$, y también para la máxima intensidad de bombeo obtenible con nuestro sistema experimental, $25 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

De estos resultados se deduce que podemos despreciar este mecanismo de transferencia de energía inversa.

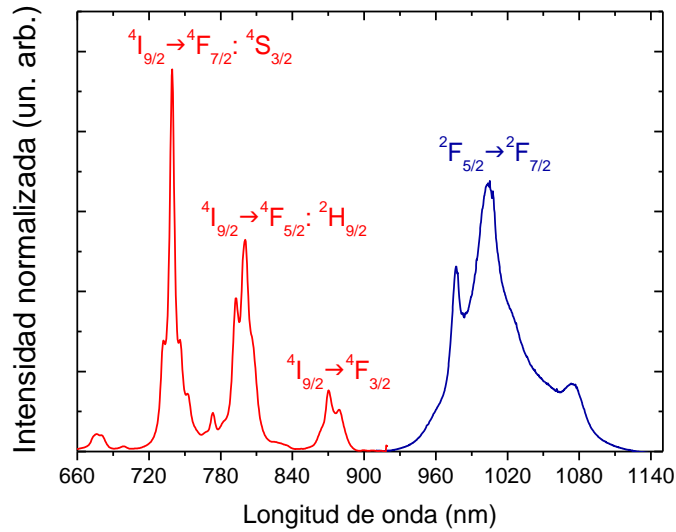


Figura 5.13. Espectro de absorción del Nd^{3+} (línea roja) y espectro de emisión del Yb^{3+} en SBN.

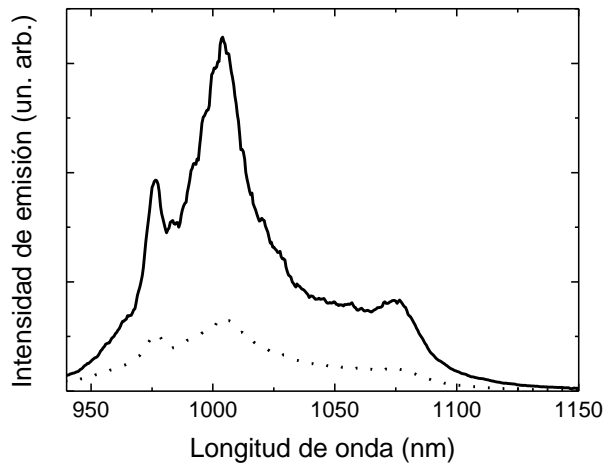


Figura 5.14. Espectros de emisión a temperatura ambiente de la muestra Nd1Yb10 bajo excitación con un haz de 920 nm de longitud de onda (correspondiente a la transición $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ del Yb^{3+}). La línea sólida corresponde a una intensidad de excitación de $25 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ y la punteada de $5 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

(b) Relajación cruzada $\text{Yb}^{3+} (^2F_{5/2}), \text{Nd}^{3+} (^4F_{3/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+} (^2F_{7/2}), \text{Nd}^{3+} (^4G_{11/2})$

El otro posible mecanismo que puede darse se debe a que los estados excitados $^4F_{3/2}$ del Nd^{3+} y $^2F_{5/2}$ del Yb^{3+} pueden tener simultáneamente una población no despreciable. De esta manera un ión excitado de Yb^{3+} puede transferir su energía a un ión excitado de Nd^{3+} que será excitado al nivel de mayor energía $^4G_{11/2}$, del que se desexcitará dando lugar a una banda de emisión en el visible.

Como de este modo se reduce la población del estado excitado del Yb^{3+} , el efecto del proceso de transferencia $\text{Nd}^{3+} \leftarrow \text{Yb}^{3+}$ será la reducción de la eficiencia real de transferencia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. Además, es de esperar que este proceso sea altamente dependiente de la intensidad de excitación.

Por eso, para detectar la presencia de este mecanismo, se ha medido el espectro de emisión de las muestras excitando a los iones Nd^{3+} (es decir, usando una longitud de onda de excitación de 808 nm), para distintas intensidades de excitación entre 7 y 36 $\text{kW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.15.

Para poder comparar la eficiencia de transferencia se han normalizado los espectros a la transición $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (al pico de 890 nm de longitud de onda). De estos datos se ha calculado la eficiencia de transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, η_t , usando la Ecuación 5.8.

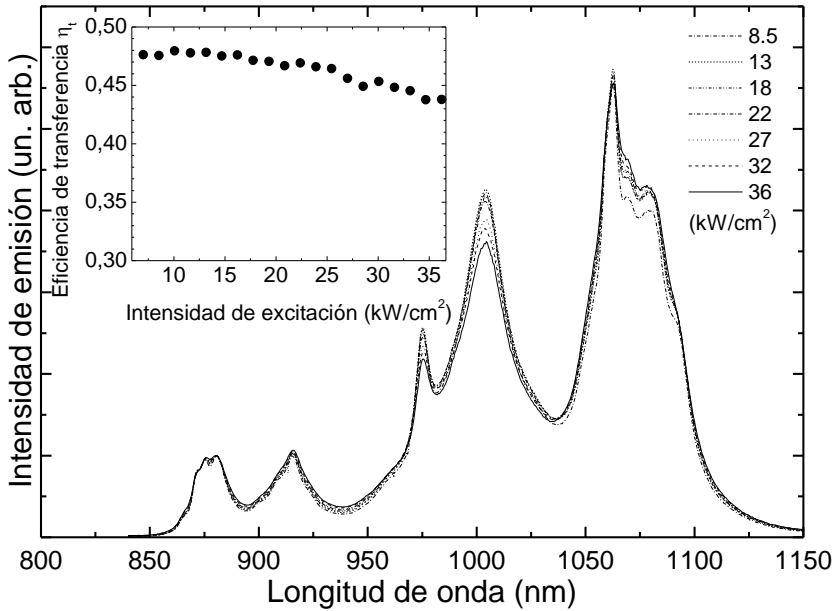


Figura 5.15. Espectros de emisión de la muestra Nd1Yb10 con una excitación de 808 nm de longitud de onda, para diferentes energías de excitación. En el detalle está representada la eficiencia de transferencia de energía frente a la intensidad de bombeo.

Los valores que se obtienen para la eficiencia de transferencia de energía están representados en la misma Figura 5.15. En ella puede observarse una pequeña reducción de la eficiencia a medida que se aumenta la intensidad de excitación (del 47 al 43 %), que podría ser indicación de la existencia de procesos de transferencia $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2}), \text{Nd}^{3+}({}^4\text{F}_{3/2}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{7/2}), \text{Nd}^{3+}({}^4\text{G}_{11/2})$. Sin embargo, de ser esto así, debería poder observarse emisiones visibles provenientes del estado ${}^4\text{G}_{11/2}$, emisiones que no se observan ni para el caso de las mayores intensidades de excitación. Por ello podemos descartar la existencia de este mecanismo y atribuir la disminución de la eficiencia a otros efectos, como podría ser el calentamiento inducido por el bombeo. (Jaques y col. 2005)

Así que de acuerdo con la Figura 5.14 y la Figura 5.15 podemos concluir que los procesos de transferencia inversa $\text{Nd}^{3+} \leftarrow \text{Yb}^{3+}$ son despreciables en estado estacionario, al menos a temperatura ambiente y con las intensidades de excitación alcanzables en nuestro laboratorio.

Esto puede confirmarse analizando el decaimiento de la emisión de los iones Yb^{3+} , excitados mediante los dos mecanismos posibles: por excitación directa o a través del Nd^{3+} . Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 5.16.

La curva de decaimiento temporal de la luminiscencia del Yb^{3+} excitado a través del Nd^{3+} , Figura 5.16 (a), presenta dos zonas de comportamiento diferenciadas. En primer lugar se observa un aumento inicial, relacionado con la población del estado $^2\text{F}_{5/2}$ debida al proceso de transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. Después de este aumento inicial, la luminiscencia decae de forma exponencial, con una forma que coincide aproximadamente con la que se obtiene para las muestras dopadas únicamente con Yb^{3+} (Figura 5.16 (b)). En el caso de las curvas mostradas como ejemplo, que corresponden a los cristales Nd1Yb e Yb5 (Yb^{3+} (5at.%): SBN), se obtuvo un tiempo de subida de 150 μs , y un tiempo de decaimiento de 630 μs .

Este tiempo de decaimiento es independiente del contenido en Yb^{3+} de la muestra y no está afectado por la presencia de Nd^{3+} , lo que vuelve a indicarnos que la transferencia de energía inversa $\text{Nd}^{3+} \leftarrow \text{Yb}^{3+}$ es despreciable.

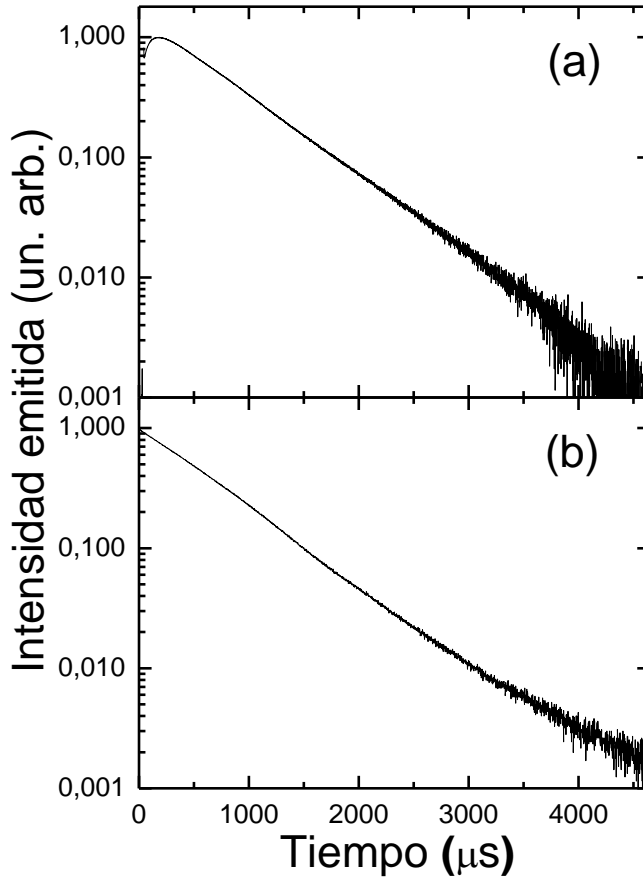


Figura 5.16. Evolución temporal de la emisión del Yb^{3+} (medida a una longitud de onda de 1004 nm) de los cristales (a) Nd1Yb5 con una excitación de 808 nm y (b) Yb5 con una excitación de 903 nm.

5.2.5. Efecto de la transición de fase en la transferencia de energía

Una vez caracterizado el proceso de transferencia $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ se pasó al estudio de la evolución de la eficiencia de transferencia con la temperatura. Dado que los procesos de transferencia de energía son altamente dependientes de la distancia entre los centros donantes y los aceptores se esperaba que la eficiencia de transferencia se viera fuertemente afectada por una transición de fase estructural como es la transición de fase del SBN. De este modo se tendría un método alternativo para estudiar el efecto de la transición de fase en la estructura del material.

Para realizar estos experimentos se tomaron los espectros de emisión de las muestras codopadas con Yb^{3+} y Nd^{3+} bajo excitación al Nd^{3+} (es decir, con una longitud de onda de excitación de 808 nm), a temperaturas entre 300 y 420 K. La evolución de la intensidad emitida con la temperatura (medida a 1005 nm) está representada en la Figura 5.17. Además, en el gráfico interior de dicha figura se encuentran representados como ejemplo dos de los espectros obtenidos, uno a temperatura ambiente (300K) y otro a una de las máximas temperaturas que medimos (405K).

Dado que se ha demostrado que la luminiscencia del Yb^{3+} es muy sensible a los cambios de simetría que ocurren durante la transición de fase ferroeléctrica (Ramirez, Bausa, y col. 2006), se midieron también los espectros de emisión de una muestra dopada únicamente con Yb^{3+} con una concentración de 5 at.%, ($\lambda_{\text{exc}}=903$ nm) para poder discriminar el efecto de la transición de fase sobre la transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, del decaimiento de intensidad propio del Yb^{3+} . Nuevamente se representó la evolución de la intensidad emitida a 1005 nm en función de la temperatura (Figura 5.17)

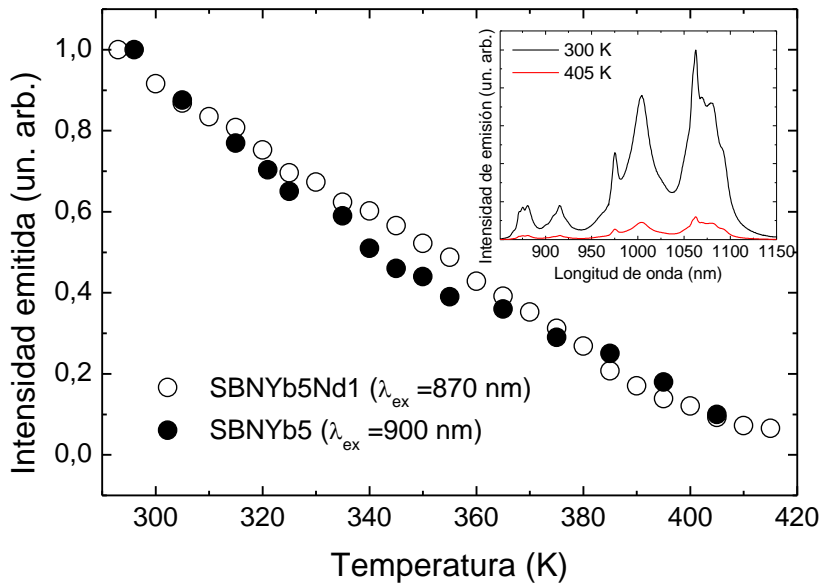


Figura 5.17. Intensidad de la banda de emisión $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ del Yb^{3+} : \circ corresponde a una muestra codopada con Nd^{3+} (1 at. %) e Yb^{3+} (5 at.%) y excitada a través del Nd^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 870 \text{ nm}$) y \bullet a una muestra dopada con Yb^{3+} al 5%. En el gráfico interior se han representado dos espectros de emisión correspondientes a la muestra codopada a temperatura ambiente y a 405 K.

En cualquiera de los dos casos (excitación a través del Nd^{3+} o excitación directa al Yb^{3+}) la intensidad emitida por el Yb^{3+} presenta el mismo comportamiento monótonamente decreciente con la temperatura, siendo a 410 °C un 10% de la intensidad inicial. Sin embargo, al contrario de lo que se observa en el trabajo de Ramírez y col. en el que la transición de fase inducía un decaimiento relativamente brusco en la intensidad emitida a las temperaturas en las que toma lugar la transición de fase ferroeléctrica, en ese decrecimiento no aparece ningún tipo de discontinuidad que pudiera atribuirse a la existencia de una transición de fase en el cristal.

El hecho de que no se observe un cambio brusco de la intensidad emitida asociado a la transición de fase puede indicar que las muestras con las que realizamos este experimento presentaban un carácter más relaxor que las muestras usadas en el trabajo de Ramírez y col. (Ramírez, Bausa, y col. 2006). Como ya se ha explicado anteriormente, que las muestras sean más relaxoras implica que la transición de fase ferroeléctrica tiene lugar en un rango más amplio de temperaturas y de forma más suave (como se aprecia en la Figura 2.6. en la que se observa que el ensanchamiento del pico de la constante dieléctrica va acompañado de una disminución de la intensidad de dicho pico). El carácter relaxor está relacionado directamente con el desorden estructural característico del SBN, que aumenta al aumentar la concentración de dopantes. Efectivamente, las muestras utilizadas en nuestro experimento tienen un nivel de dopante mucho mayor que el usado en los experimentos en los que sí se detectaba la transición de fase (0,67 at. % frente al 5 at. % de nuestras muestras) lo que justifica un mayor carácter relaxor.

Otro posible factor que podría influir en el carácter relaxor es que la mayoría de los experimentos anteriores sobre la influencia de la transición de fase en la luminiscencia del Yb^{3+} habían sido realizados con cristales crecidos por el método de Czochralski (Ramírez 2006), mientras que nuestras muestras fueron crecidas por método de flujo, que da lugar a cristales con menor grado de homogeneidad y que pueden tener, por tanto un carácter relaxor más acusado que las muestras crecidas por el método Czochralski⁵.

⁵ Por ejemplo, en el caso del Eu^{3+} :SBN, parece ser que el Eu^{3+} ocupa distintos sitios de red en los cristales obtenidos por el método de flujo que en los obtenidos por el método de Czochralski (Andresen y col. 2008; Daldosso y col. 2008)

Sin embargo, el hecho de que con estas muestras no sea posible observar de forma clara el efecto de la transición de fase en la luminiscencia del ión Yb^{3+} , no impide extraer alguna conclusión preliminar. En efecto, al observar la Figura 5.17 se observa que la evolución de la intensidad con la temperatura es la misma en el caso de la excitación directa del ión Yb^{3+} y en el caso de la excitación a través del Nd^{3+} . Esto es una indicación de que el cambio en la luminiscencia observado es propio del ión Yb^{3+} , es decir, que el proceso de transferencia de energía no se está viendo fuertemente afectado por los cambios estructurales asociados a la transición de fase. Esta hipótesis viene reforzada por el hecho de que, a pesar del importante cambio de intensidad, la forma del espectro no sufre cambios importantes.

Sin embargo, dado el carácter preliminar de estos experimentos es necesario un mayor trabajo para una descripción del efecto de la transición de fase en el proceso de transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.

5.3. Espectroscopia a baja temperatura

En contraste con la amplia caracterización que se ha realizado de la espectroscopia de los iones de tierras raras a altas temperaturas (motivada por la existencia de la transición de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica), la literatura sobre la espectroscopia a baja temperatura es mucho menos abundante. Por ello, la siguiente parte de nuestro estudio se dedicó a la caracterización de la evolución de la espectroscopia del Yb^{3+} y del Nd^{3+} a baja temperatura ($<300\text{K}$) y se usó, además de la excitación resonante a los iones, excitación ultravioleta, con el objetivo de estudiar la banda visible que se ha observado en el espectro de emisión bajo esas condiciones, en cristales de SBN puro. (Lu y col. 2001)

Los experimentos de baja temperatura se llevaron a cabo usando dos muestras de SBN, la primera dopada con Yb^{3+} (0,75at.%) y la segunda con Nd^{3+} (0,5at.%), que se describen en el capítulo de técnicas experimentales.

Los experimentos realizados (luminiscencia y absorción) se llevaron a cabo en polarización α , es decir, con la dirección de propagación del haz incidente paralela al eje ferroeléctrico c de la muestra.

En primer lugar presentamos los resultados obtenidos en el caso del $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$. Como ya se explicó en el capítulo 2, el Nd^{3+} es un ejemplo de ocupación de un único sitio de red, concretamente el sitio pentagonal A2. (Molina y col. 2009)

En la Figura 5.18 se presenta la evolución con la temperatura (entre 15 y 300 K) del espectro de emisión del Nd^{3+} en SBN correspondiente a la transición $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$. En la gráfica (a) se ha medido bajo excitación resonante a los iones Nd^{3+} (longitud de onda de 793 nm), y en la gráfica (c) bajo una excitación incluida en la banda de absorción del SBN (longitud de onda de 337 nm). Los dos mecanismos de excitación están representados en la Figura 5.19.

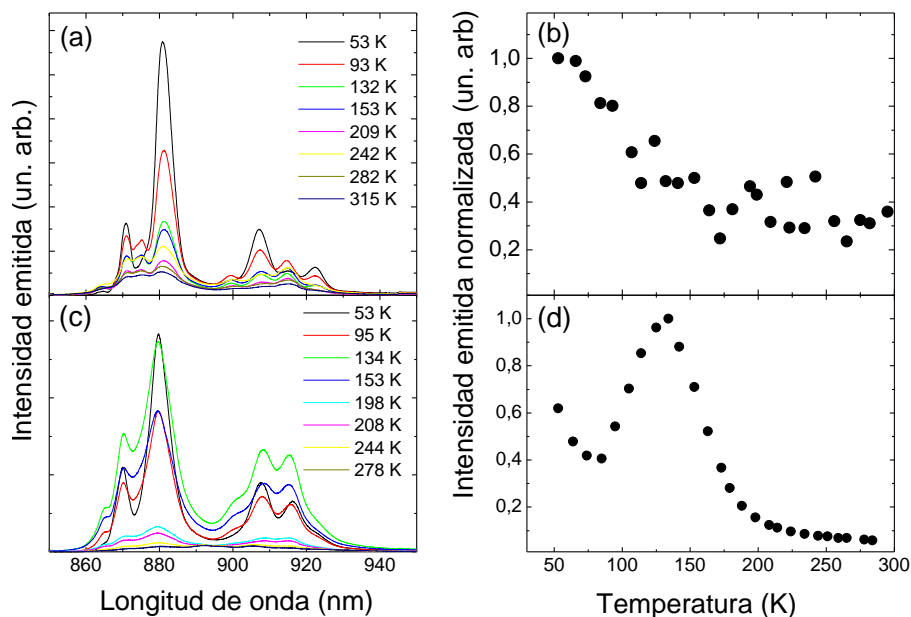


Figura 5.18. Espectros de emisión de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ de la muestra de $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ e intensidad emitida calculada como el área bajo la curva de los espectros de emisión bajo diferentes excitaciones: (a) y (b) bajo excitación directa al Nd^{3+} ($\lambda_{\text{ex}}=793$ nm) y (c) y (d) bajo excitación del borde de absorción ($\lambda_{\text{ex}}=337$ nm)

En la Figura 5.18 también está representada la intensidad emitida en función de la temperatura de la muestra, calculada como el área comprendida por el espectro de emisión, en cada uno de los casos anteriores: (b) en el caso de la excitación resonante a los niveles del Nd^{3+} , a una longitud de onda de 793 nm, y (d) en el caso de la excitación dentro de la banda de absorción del material, a una longitud de onda de 337 nm. Como puede apreciarse, la luminiscencia en ambos casos es muy sensible a los cambios de temperatura aunque la evolución del espectro es muy diferente en cada uno de los casos.

En el caso de la excitación resonante a los iones Nd^{3+} la intensidad emitida decrece monótonamente con la temperatura de la muestra, de tal modo que en torno a los 180 K la intensidad emitida ha decaído al 40 % de su valor inicial (Figura 5.18(b)). Para temperaturas más elevadas la intensidad de emisión se mantiene aproximadamente constante.

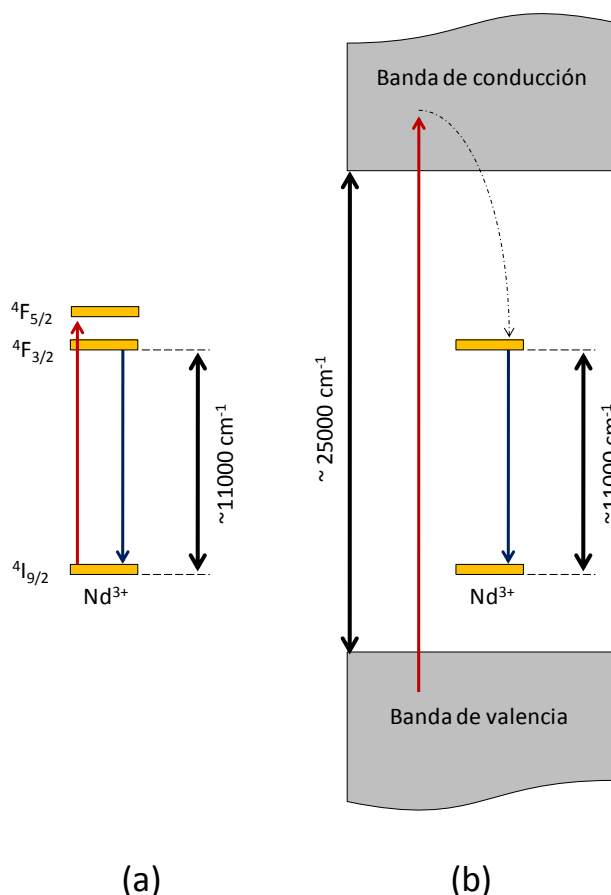


Figura 5.19. Esquema de los dos mecanismos de excitación utilizados en los experimentos: (a) resonante a los niveles del ión y (b) a través de la banda de absorción.

Este decaimiento puede explicarse parcialmente por la disminución del coeficiente de absorción a la longitud de onda de excitación (793 nm), que puede observarse en la Figura 5.20. En dicha figura están representados los espectros de absorción de la muestra de $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ entorno a la región de excitación, es decir, en la región de las transiciones ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$. A medida que la temperatura de la muestra aumenta, los niveles excitados del estado fundamental ${}^4\text{I}_{9/2}$ se van termalizando, de modo que el pico de absorción a 793 nm va disminuyendo en favor de los picos de menor energía (800-810 nm), que corresponden a transiciones desde el primer estado excitado del nivel fundamental ${}^4\text{I}_{9/2}$, cuya energía es de aproximadamente 125 cm^{-1} . Si se corrige la intensidad emitida de la Figura 5.18 (b) por este efecto, puede apreciarse que la intensidad de emisión disminuye sólo hasta el 80% de su valor inicial.

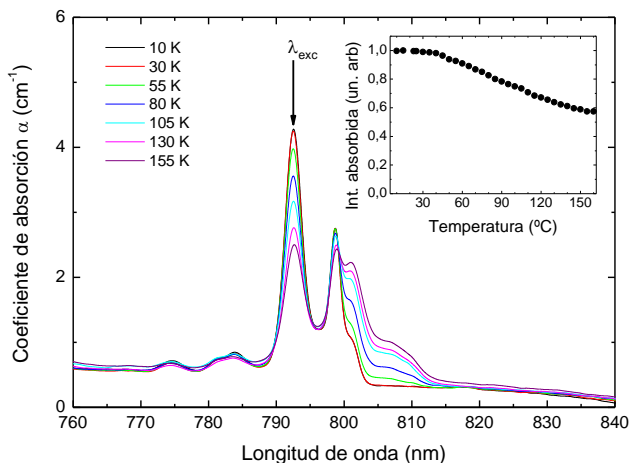


Figura 5.20. Evolución con la temperatura de la banda de absorción correspondiente a la transición ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}; {}^2H_{9/2}$ de la muestra de $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$.

Independientemente del origen de esta disminución de la intensidad emitida con la temperatura, es evidente que el comportamiento del espectro de emisión cuando la excitación se realiza a través de la banda de absorción es muy diferente (Figura 5.18 (c) y (d)). En este caso, la intensidad emitida presenta un máximo de emisión en torno a 130K, a partir de esa temperatura disminuye con la temperatura hasta que a temperatura ambiente (300K) la emisión es prácticamente indetectable.

Para investigar si este comportamiento de la emisión con la temperatura es igual para otros iones dopantes o es propio del $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$, repetimos los experimentos con una muestra dopada con Yb^{3+} . La elección del Yb^{3+} se llevó a cabo debido a las grandes diferencias de ocupación de sitio entre ambos iones en SBN: mientras que el Nd^{3+} ocupa únicamente el sitio de red A2 (Molina y col. 2009) el Yb^{3+} se sitúa en los cuatro sitios catiónicos disponibles en la red (A1, A2, B1 y B2). (Ramírez, Bausa, y col. 2006) Esto dota a este ión de una gran sensibilidad a los cambios estructurales locales que sufre la matriz de SBN, dado que su luminiscencia se verá afectada por la modificación del entorno de cualquiera de los cuatro sitios antes mencionados, como ya se ha demostrado en el caso de la transición de fase ferro-paraeléctrica. (Ramírez, Bausa, y col. 2006)

En la Figura 5.21 (a) y (c) está representada la evolución con la temperatura de los espectros de emisión correspondientes a la transición $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ del $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ bajo excitación resonante a los iones Yb^{3+} (es decir, con una longitud de onda de 980 nm) y bajo excitación a través de la banda de absorción de la matriz (es decir, con una longitud de onda de 337 nm), respectivamente. Las medidas se realizaron desde baja temperatura a temperatura ambiente (entre 10 y 300K).

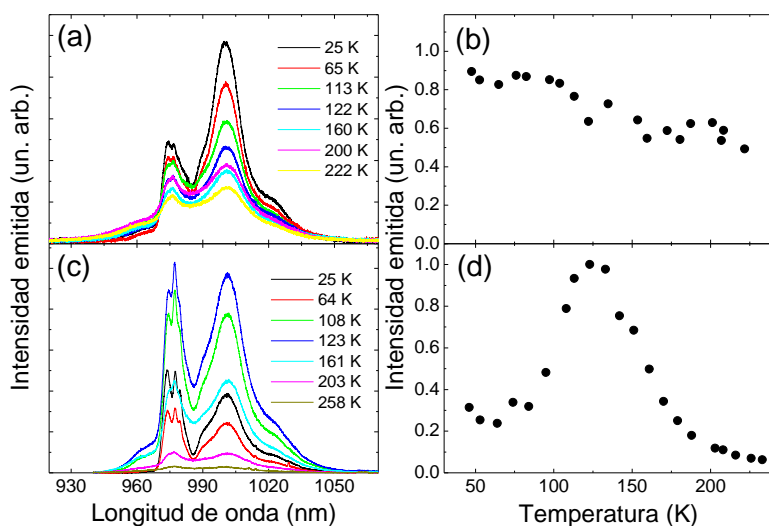


Figura 5.21. Espectros de emisión de la transición $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ de la muestra de $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ e intensidad emitida calculada como el área bajo la curva de los espectros de emisión bajo diferentes excitaciones: (a) y (b) bajo excitación directa al Nd^{3+} ($\lambda_{\text{ex}}=793 \text{ nm}$) y (c) y (d) bajo excitación del borde de absorción ($\lambda_{\text{ex}}=337 \text{ nm}$)

Al igual que pasaba en el caso del Nd^{3+} , se observa que la emisión del Yb^{3+} es sensible a la temperatura, pero que la evolución del espectro es muy diferente en el caso en que la excitación se realiza de forma resonante (Figura 5.21 (b)) y en el que se realiza de forma indirecta (Figura 5.21(d)). En el caso de la excitación resonante se observa un decrecimiento monótono de la intensidad total emitida, debido a la termalización de los niveles excitados del estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ del ión Yb^{3+} . Por el contrario, en el caso de la excitación a través de la banda de absorción vuelve a observarse un máximo de intensidad emitida en torno a 130K, la misma temperatura a la que aparecía en el caso del Nd^{3+} :SBN. Esta coincidencia de comportamiento indica que el efecto observado está asociado a la matriz y no a un efecto del ión.

Además del comportamiento de la intensidad emitida con la temperatura, también es interesante observar la diferente forma que presenta el espectro dependiendo del mecanismo de excitación de la luminiscencia, principalmente relevante en el caso del Yb^{3+} :SBN (Figura 5.22). En este caso, estas diferencias se pueden deber a que al usar una longitud de onda infrarroja, resonante con los niveles de energía del ión, se excita preferentemente uno de los centros. Sin embargo, cuando se realiza la excitación con una longitud de onda ultravioleta, es decir, a través de un proceso de transferencia de energía desde banda de absorción a los niveles del dopante, esta selectividad desaparece, y se excitan igualmente todos los centros existentes del ión. De acuerdo con esto, puede observarse que la estructura de la línea de fonón cero del espectro del Yb^{3+} (la banda que aparece a 980 nm), que ha sido atribuida a la ocupación por el Yb^{3+} de los cuatro sitios de red catiónicos disponibles en la red de SBN (Ramirez, Bausa, y col. 2006), está mucho más definida en los espectros obtenidos bajo excitación a través del borde de absorción.

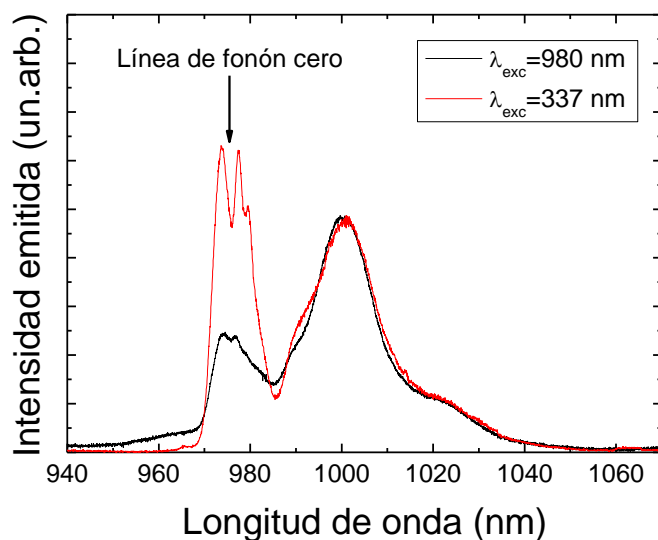


Figura 5.22. Espectros de emisión del Yb^{3+} :SBN a 25 K bajo excitación resonante a los niveles del Yb^{3+} (980 nm) y bajo excitación a través del borde de absorción (337 nm)

Para interpretar las diferencias que se aprecian en la evolución térmica de la intensidad emitida bajo una u otra excitación, vamos a analizar primero el mecanismo de excitación de los iones a través de la banda de absorción de la matriz. La dependencia de la luminiscencia con la temperatura debería ser semejante a la correspondiente a la emisión visible en torno a 540 nm que se ha observado para cristales de SBN puro (en volumen y en nanocrystal) bajo excitación ultravioleta (es decir, al borde de absorción). Esta emisión se ha relacionado tentativamente con transiciones que involucran al complejo de NbO_6 , que es la base de la estructura del SBN. (Lu y col. 2001)

Al contrario que en el caso de los cristales puros, en el caso de nuestros cristales dopados esta emisión visible no se observó, probablemente debido a un proceso de transferencia de energía eficiente desde el complejo NbO_6 a los iones Nd^{3+} e Yb^{3+} .

En la Figura 5.23 se ha representado la evolución con la temperatura de las bandas de emisión visible del SBN puro obtenida a partir de los espectros de emisión de Lu y col. junto con la emisión del Yb^{3+} bajo excitación en el ultravioleta. (Lu y col. 2001) Como puede apreciarse, la evolución térmica de ambas bandas es semejante hasta los 75K, lo que puede indicar que el mecanismo de excitación de ambas bandas está relacionado. Sin embargo, en el trabajo de Lu y col. no se aprecia ninguna anomalía en la intensidad de la banda visible, probablemente debido a falta de detalle en las medidas (sólo se daban cuatro espectros de emisión en el margen de temperaturas estudiado).

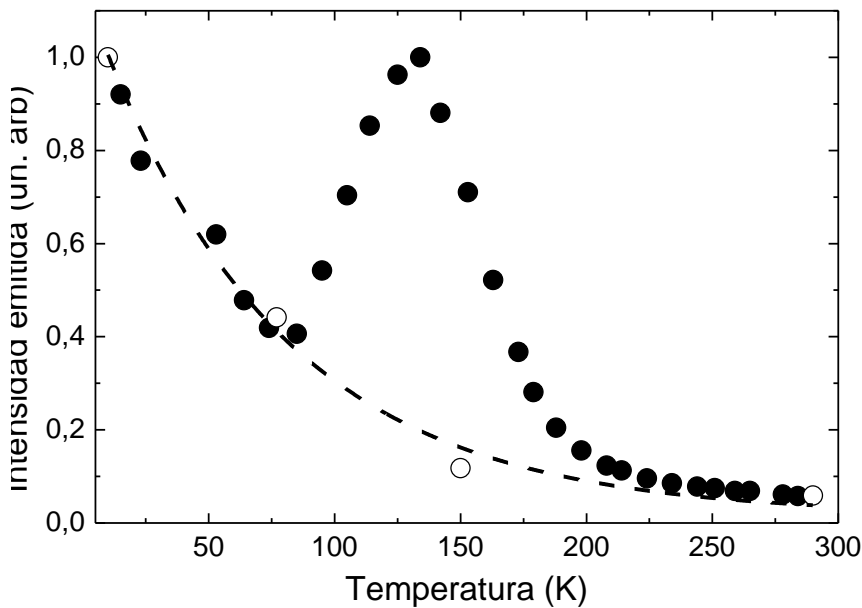


Figura 5.23. Evolución con la temperatura de la intensidad emitida bajo excitación ultravioleta, en muestras de SBN dopado con Nd^{3+} y sin dopar: ● corresponde a la emisión de la transición $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ del Nd^{3+} y ○ a la emisión visible observada por Lu y col. en cristales de SBN puro. (Lu y col. 2001)

Llegados a este punto es interesante observar que el rango de temperaturas en el que la anomalía en la luminiscencia tiene lugar (comienza a temperaturas en torno a 80K), es semejante al rango de temperaturas en las que aparece la anomalía en la constante dieléctrica que ha sido detectada por varios autores.(Xu y col. 1989; Ko y col. 2002) Esto podría ser indicación de que ambas están relacionadas. Además, como se comentó en el capítulo 2 de esta memoria de tesis (apartado 2.2.5.B) esta anomalía también ha sido observada mediante otras técnicas (difracción de rayos X, Raman, medidas de piroelectricidad...) pero hasta donde nosotros sabemos, nunca ha sido detectada por medio de la luminiscencia. (Prokert y col. 1995; Faria y col. 2003; Buixaderas y col. 2005; Schefer y col. 2006)

De los resultados experimentales presentados hasta ahora (Figura 5.18 y Figura 5.21) pueden extraerse varias conclusiones sobre la anomalía en la luminiscencia de ambos iones. En primer lugar, y como ya se ha dicho anteriormente, el hecho de que se observe en ambos iones es indicativo de que dicha anomalía está relacionada con un cambio asociado a bandas intrínsecas de la matriz de SBN, presumiblemente la pseudomolécula NbO_6 , que se observan a través de la luminiscencia de los iones dopantes debido a una transferencia de energía $(\text{NbO}_6) \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ o Yb^{3+} . La temperatura a la que aparece este cambio no parece presentar una fuerte dependencia con el ión dopante (aparece en torno a 130 K tanto para el Nd^{3+} como para el Yb^{3+}), contrariamente a lo que pasa con la transición ferroeléctrica, cuya temperatura varía fuertemente con el tipo y concentración de dopante.

Dado el mecanismo de excitación utilizado, el comportamiento de la luminiscencia del Nd^{3+} y el Yb^{3+} puede deberse tanto a un cambio del entorno local de los cationes de la red de SBN que afecte a la luminiscencia de los iones ópticos que reemplazan dichos sitios de red, como a un cambio estructural en el centro NbO_6 antes mencionado que no modifique fuertemente la estructura local de los iones Nb^{5+} , que afecte a la transferencia de energía desde dicho centro al ión dopante.

Para discutir ambas posibilidades es relevante que el comportamiento anómalo de la intensidad de emisión no se detecte cuando la excitación se realiza de forma resonante a los niveles de los iones ópticos (Figura 5.18 y Figura 5.21). Dado que anteriormente se ha demostrado que la luminiscencia de los iones de tierras raras es muy sensible a los cambios de simetría del entorno del ión dopante, como los que ocurren durante la transición de fase ferroeléctrica (Ramirez, Jaque, y col. 2004; Ramirez, Bausa, y col. 2006; Ramirez, Jaque, y col. 2006; Caldino y col. 2008), esto indica que la anomalía no se debe a un cambio importante en el entorno local de los iones. Nuestros resultados contradicen, por tanto, la explicación propuesta por Xu y col., de que la anomalía que aparece a baja temperatura en la constante dieléctrica del SBN es debida a un cambio de simetría de la red de SBN. (Xu y col. 1989)

Sin embargo, este resultado es compatible con un cambio en la red que no afecte a la simetría de los sitios catiónicos pero sí al centro absorbente NbO_6 , y, en consecuencia, al proceso de transferencia de energía a la emisión de los iones Nd^{3+} e Yb^{3+} . Dicho de otro modo, la anomalía podría estar relacionada con un cambio en el orden a largo alcance de la red, o lo que es lo mismo, con un cambio en la estructura inconmensurable de la red de SBN.

En SBN la naturaleza del complejo NbO_6 parece ser complicada, y da lugar a una estructura que se conoce como excitón vibrónico de transferencia de carga (CTVE). El excitón vibrónico está formado por una agrupación de excitones que pueden localizarse en torno a un ión dopante, tal y como se ha descrito para el ión Cr^{3+} en SBN. (Vikhnin y col. 2002) Debido a su origen excitónico, este centro está fuertemente acoplado a la red y se verá muy afectado, por tanto, por las modificaciones que ésta pueda sufrir. Así pues, la anomalía que observamos bajo excitación ultravioleta puede estar asociada con cambios que afecten a la estructura del excitón vibrónico pero no a la simetría de los sitios catiónicos.

Este resultado es compatible con el tipo de mecanismo propuesto por Schefer y col. para explicar la anomalía de baja temperatura observada en el SBN. Estos autores detectaron un cambio en la amplitud de la modulación incommensurable de los octaedros de oxígeno a temperaturas en torno a 100 K. Un cambio de este tipo podría afectar a la estructura del excitón vibrónico y por tanto se reflejaría en la luminiscencia de los iones Nd^{3+} e Yb^{3+} .

En principio es de esperar que un comportamiento parecido se observe en la luminiscencia de la banda visible, sin necesidad de recurrir a la luminiscencia de iones dopantes. Sin embargo, el uso de las bandas del Nd^{3+} y el Yb^{3+} hace más sencillo el análisis, debido a la estructura de las bandas de los iones de tierras raras, que son más estrechas y están mejor definidas que la banda proveniente del centro NbO_6 . Además, la emisión propia del centro NbO_6 no se observa en cristales dopados con iones ópticos.

Por último se realizaron experimentos para comparar si la evolución de la intensidad emitida por los iones Yb^{3+} y Nd^{3+} era dependiente de la dirección en la que se variara la temperatura de la muestra, es decir, si se toman las medidas aumentando la temperatura de la muestra o disminuyéndola. La evolución en ambos casos está representada en la Figura 5.24, para la muestra de $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ cuando la excitación se realiza a 337 nm. Como se observa en dicha figura la intensidad emitida por los iones presenta un comportamiento biestable con la temperatura, apareciendo el máximo de la anomalía a una temperatura superior cuando el experimento se realiza calentando la muestra ($\sim 130\text{K}$) que cuando se realiza enfriándola ($\sim 115\text{K}$).

Independientemente del origen físico de la anomalía a baja temperatura, este resultado indica que el mecanismo responsable su aparición presenta distintas energías de activación dependiendo de la historia de la muestra.

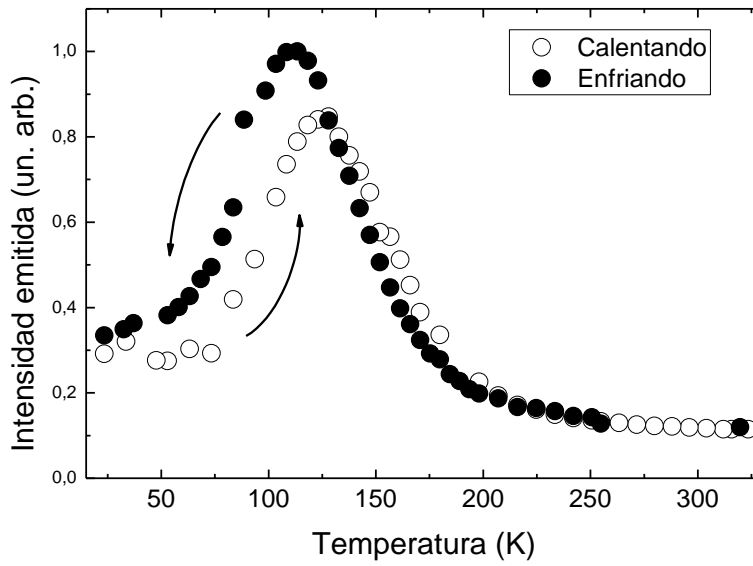


Figura 5.24. Intensidad emitida (calculada como el área bajo el espectro de emisión) de la muestra de $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ durante los procesos de: ○ enfriamiento y, ● calentamiento de la muestra.

5.4. Conclusiones

Transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$

- Se ha estudiado el proceso de transferencia de energía $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ en cristales congruentes de SBN ($x=0,61$).
- El proceso de transferencia de energía es resonante (sin asistencia de fonones), debido al gran ensanchamiento de las bandas del Yb^{3+} y el Nd^{3+} en la matriz de SBN, que produce un gran solapamiento de bandas.
- El proceso de transferencia de energía ocurre principalmente por un proceso no radiativo. El mecanismo de interacción dominante es multipolar eléctrico, interacción dipolo-dipolo. En el rango de intensidades de excitación y concentración estudiadas no se ha observado transferencia de energía inversa $\text{Nd}^{3+} \leftarrow \text{Yb}^{3+}$.
- La eficiencia de transferencia aumenta al incrementar la concentración de Yb^{3+} en el cristal, siendo del 50% para una concentración de Yb^{3+} de 10 at.%. A este nivel de dopaje la eficiencia no presenta saturación, lo que indica que la eficiencia puede alcanzar un valor mayor.
- Experimentos preliminares parecen indicar que el proceso de transferencia no está fuertemente afectado por la transición de fase.

Estos resultados sugieren que el codopaje de cristales de SBN con Nd^{3+} e Yb^{3+} podría conducir al desarrollo de un láser de Yb^{3+} , excitable usando los canales de bombeo de Nd^{3+} , capaz de generar radiación en el visible por los mecanismos de suma de frecuencias típicos de los cristales de SBN.

Espectroscopia de baja temperatura

- Se ha detectado una anomalía en la luminiscencia de baja temperatura del Yb^{3+} y el Nd^{3+} , en torno a 130 K, cuando la excitación se realiza a través de la banda de absorción del SBN pero no cuando se realiza de forma resonante a los niveles energéticos de los iones.

- Dicha anomalía se ha atribuido a la existencia de un cambio en el orden a largo alcance de la red de SBN, que no afecta al entorno local de los iones dopantes.
-

Energy transfer $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$

- The energy transfer process $Nd^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ in congruent SBN crystals ($x = 0.61$) has been studied.
- The process is a resonant energy transfer (non assisted by phonons), due to the large widening of the Yb^{3+} and Nd^{3+} bands in the matrix of SBN, which produces a large bands overlap.
- The energy transfer process occurs mainly by a non-radiative process. The dominant interaction mechanism is a multi-polar electric dipole-dipole interaction. In the range of excitation intensities and concentrations studied no inverse energy transfer $Nd^{3+} \leftarrow Yb^{3+}$ was observed.
- The transfer efficiency increases with the concentration of Yb^{3+} in the crystal, being 50% at a Yb^{3+} concentration of 10 at.%. At this level of doping the efficiency doesn't present saturation, indicating that the efficiency can reach a higher value.
- Preliminary experiments suggest that the ferroelectric phase transition doesn't have a great influence on the energy transfer process
- These results suggest that codoping of SBN crystals with Nd^{3+} and Yb^{3+} could lead to the development of a laser of Yb^{3+} , excitable using the pumping channels of Nd^{3+} , which can be able to generate visible radiation by the sum frequencies mechanisms typical of SBN crystals.

Low temperature spectroscopy

- An anomaly in the low-temperature luminescence of Yb^{3+} and Nd^{3+} ions, around 130 K, has been detected when they are excited via the absorption band of the SBN but not when it is done to the resonant energy levels ions.

- The defect has been attributed to the existence of a change in the long-range order of the SBN network, which does not affect the local environment of dopant ions.

6. Oscilación láser en los sistemas Nd:SBN e Yb:SBN

As discussed in Chapter 2 of this thesis report, the excellent properties of SBN as nonlinear and ferroelectric material of low transition temperature, makes it a very interesting laser system.

The case of Nd³⁺ doped SBN is of particular importance because of their ability to produce infrared laser radiation at various frequencies and, simultaneously, to generate second harmonic of the frequencies involved in the laser action, through the distribution of ferroelectric domains present in the crystal. (Ramirez, Romero, y col. 2005)

In addition, the low Curie temperature characteristic of this crystal makes possible to induce the transition from ferro to paraelectric phase, through the increase in temperature induced by the pumping beam. This way laser action has been demonstrated in this system below, during and above the phase transition. (Ramirez, Jaque, y col. 2005) The phase transition causes the appearance of a depression in the laser gain, which presents also the bistable character of the phase transition.

This effect may be interesting from an applied point of view, in order to develop bistable optical devices. By contrast, for other applications, such as the manufacture of high power lasers, this is an undesirable effect because it produces a significant reduction in laser efficiency. What is certain is that from any two points of view, the understanding of the mechanisms behind this depression is an interesting topic. The first part of this chapter is devoted to its study and description.

Most experiments with laser emission of Nd^{3+} : SBN have been carried out in unpolarized crystals, i.e. presenting the natural distribution of ferroelectric domains characteristic of the crystal, which is described in the Chapter 2 of this thesis. However, there is no work where the influence of this distribution of domains in the laser action of Nd^{3+} system: SBN is analyzed. Therefore, the second part of this chapter is devoted to the comparative study of laser action without polarizing glasses (polidomain) and polarized (monodomain).

Despite the good properties of Nd^{3+} ion laser Yb^{3+} presents certain advantages over it, given the simplicity of the Yb^{3+} energy level, such as the absence of absorption from the excited state, the possibility of achieve broad tuning range in the infrared and the suitability of developing high-power lasers. (Ramirez, Jaque, Ivleva, y col. 2004; Boulon 2008) Therefore, this chapter shows first evidence of laser action in the Yb^{3+} :SBN laser system, in the ferroelectric phase, paraelectric and during the phase transition. The third part of the chapter is devoted to the description of this new laser system.

6.1. Introducción

Como ya se comentó en el capítulo 2 de esta memoria de tesis, las buenas propiedades del SBN como material no lineal y como material ferroeléctrico de baja temperatura de transición, lo convierten en una matriz láser de interés.

El caso del SBN dopado con Nd^{3+} es de especial relevancia debido a su capacidad de producir radiación láser infrarroja a diversas frecuencias y, simultáneamente, autodoblado de las frecuencias fundamentales oscilando centro de la cavidad, gracias a la distribución de dominios ferroeléctricos presentes en el cristal. (Ramírez, Romero, y col. 2005)

Además, la baja temperatura de Curie característica de este cristal, hace que sea posible inducir la transición de la fase ferro a la paraeléctrica, por medio del aumento de temperatura inducido por el haz de bombeo. De este modo se ha demostrado acción láser en este sistema debajo, durante y por encima de la transición de fase. (Ramírez, Jaque, y col. 2005) La transición de fase causa la aparición de una depresión en la ganancia, en la que se refleja, además, el carácter biestable de la transición de fase.

Esto puede resultar interesante desde el punto de vista aplicado, de cara a desarrollar dispositivos ópticos biestables. Por el contrario, para otras aplicaciones, como la fabricación de láseres de alta potencia, este es un efecto no deseado, ya que produce una reducción considerable de la eficiencia láser. Lo que es indudable es que, desde cualquiera de los dos puntos de vista, es interesante conocer los mecanismos que están detrás de la aparición de esta depresión. La primera parte de este capítulo está dedicada a su estudio y descripción.

La mayoría de los experimentos relacionados con la emisión láser del Nd^{3+} :SBN, se han llevado a cabo en cristales no polarizados, es decir, en cristales que presentaban la distribución de dominios ferroeléctricos natural característica del cristal, que se encuentra descrita en el capítulo 2 de esta tesis. Sin embargo, no existe ningún trabajo en el que se haya analizado la influencia de esta distribución de dominios en la acción láser del sistema Nd^{3+} :SBN. Por ello, la segunda parte de este capítulo se está dedicada al estudio comparativo de la acción láser de cristales sin polarizar (polidominio) y polarizados (monodominio).

A pesar de las buenas propiedades del Nd^{3+} como ión láser, se sabe que, dada la simplicidad de sus niveles energéticos el Yb^{3+} presenta ciertas ventajas sobre él, tales como la ausencia de absorción desde el estado excitado, la posibilidad de obtener un amplio rango de sintonización en el infrarrojo y la perspectiva de desarrollar láseres de alta potencia. (Ramirez, Jaque, Ivleva, y col. 2004; Boulon 2008) Por tanto, en este capítulo se demuestra por primera vez acción láser en el sistema Yb^{3+} :SBN, en las fases ferroeléctrica, paraeléctrica y durante la transición de fase. La descripción de este nuevo sistema láser está recogida en la tercera parte del capítulo.

6.2. Origen de la depresión láser durante la transición de fase en Nd:SBN

La posibilidad de conducir el sistema láser Nd³⁺:SBN desde la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica, por medio únicamente del calentamiento inducido por el haz de bombeo, fue observada por Ramírez y col. (Ramírez, Jaque, y col. 2005) En su trabajo se establecía que, dado que las propiedades espectroscópicas del Nd³⁺ no son sensibles a la transición de fase ferroeléctrica, la aparición de la depresión en la ganancia láser era causada por distorsiones de los haces de la cavidad (haz de bombeo y haz láser), que influían en el solapamiento de los modos, y por tanto, en la eficiencia láser. (Risk 1988)

Esta afirmación deja varias cuestiones abiertas: en primer lugar no especifica cuál, o cuáles, de los haces que se encuentran en la cavidad es el que sufre las distorsiones y, en segundo lugar, no se especificaba el mecanismo que origina las deformaciones del haz.

En este apartado se da respuesta a esas preguntas prestando atención a otras características de la emisión láser como la polarización que presenta.

Experimentalmente se procedió del siguiente modo: primero realizamos experimentos fuera de la cavidad, en los que estudiamos la influencia de la temperatura (como parámetro para cambiar de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica) en la distribución espacial de los haces implicados en la acción láser, analizando en detalle la dependencia de esas deformaciones con la polarización.

Una vez determinado el comportamiento de cada haz, estudiamos su influencia en la dinámica del láser, realizando experimentos dentro de la cavidad, y discutiendo la influencia en la polarización del haz láser obtenido.

Para los experimentos se utilizó la muestra de Nd^{3+} :SBN descrita en el capítulo 4. La temperatura de transición de dicha muestra se determinó midiendo la intensidad de luz de un haz láser de He-Ne dispersado en los dominios del cristal, según se explica en el mismo capítulo 4 resultando ser de unos 75°C , como puede verse en la Figura 6.1. Debido al carácter ferroeléctrico relator del SBN, la transición de fase no tiene lugar a una temperatura concreta sino en un rango de temperaturas. Debido a esto, cuando nos referimos a la transición de fase del SBN nos referimos a una temperatura intermedia, como la mostrada en la Figura 6.1.

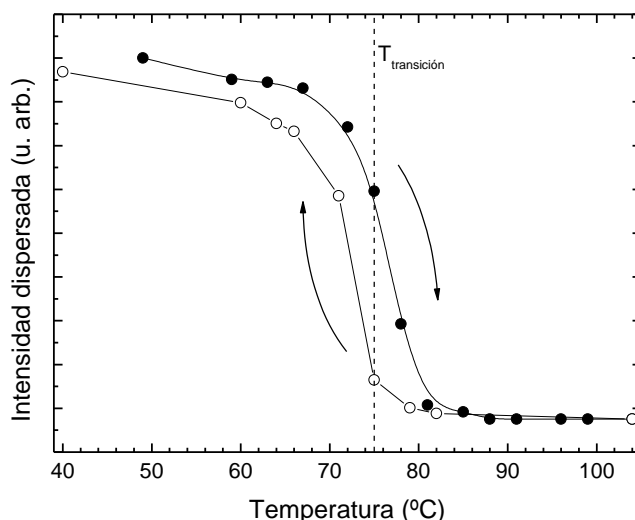


Figura 6.1. Temperatura de transición de fase de la muestra de Nd^{3+} :SBN. Los círculos sólidos (●) corresponden a la intensidad dispersada en los dominios durante el calentamiento de la muestra y los huecos (○) durante el enfriamiento.

6.2.1. Mecanismos causantes de distorsiones ópticas

Los cristales ferroeléctricos pueden sufrir distorsiones ópticas principalmente por dos mecanismos: térmicos y electro-ópticos.

A. Efectos térmicos

Los efectos térmicos tienen lugar cuando un material absorbe una fracción del haz de luz que lo atraviesa. Debido a esto, la temperatura de la región iluminada del material se incrementa. Como consecuencia del cambio de temperatura se produce una variación del índice de refracción, lo que se conoce como efecto termo-óptico. (Boyd 2008)

Los efectos térmicos pueden describirse matemáticamente asumiendo que el cambio del índice de refracción puede expresarse como:

$$\dot{n} = n_0 + \left(\frac{dn}{dT}\right) \dot{T}_l$$

Ecuación 6.1. Variación del índice de refracción con la temperatura

donde n y n_0 representan el índice de refracción final y original, respectivamente y T_l el cambio de temperatura inducido por el láser. El punto sobre n y T_l indica una dependencia explícita del tiempo. La magnitud (dn/dT) recibe el nombre de coeficiente termo-óptico y describe la dependencia del índice de refracción con la temperatura, para un material dado.

En un sólido, el aumento de la temperatura puede producir un aumento o una disminución del índice de refracción, dependiendo de las características del material, así que (dn/dT) puede tomar tanto valores positivos como negativos. Además, como en general la dependencia del índice de refracción con la temperatura no es muy fuerte, los valores típicos de (dn/dT) son pequeños y se encuentran en el rango $\pm 3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Esto deja de cumplirse cerca de la transición de fase. Por ejemplo, en el caso de los ferroeléctricos, (dn/dT) experimenta cambios enormes cerca de T_c , pudiendo tomar valores de un orden de 10^{-3} . (Newnhan 2005; Boyd 2008)

Que (dn/dT) tenga este comportamiento (que pueda ser positivo o negativo y varíe fuertemente cerca de las transiciones de fase) se debe a que el cambio del índice de refracción con la temperatura tiene dos contribuciones: una debida a la expansión térmica y otra debida a cambios en las bandas electrónicas del material, que son especialmente importantes cuando tienen lugar transiciones de fase.

La primera contribución se representa con el llamado coeficiente de expansión térmica (dl/dT) , donde l está indicando una longitud del material. En general el índice de refracción de los óxidos aumenta con la densidad. Como, al aumentar la temperatura, la densidad disminuye, el índice de refracción disminuirá, así que (dl/dT) hará una contribución negativa a (dn/dT) .

El efecto de (dl/dT) sobre (dn/dT) está enmascarado normalmente por la segunda contribución, la debida a cambios en la estructura de bandas del material con la temperatura, lo que causa que (dn/dT) pueda tener signo positivo o negativo, dependiendo de las características de los niveles o bandas electrónicas.

En concreto, el coeficiente termo-óptico es positivo en los óxidos en los que, al aumentar la temperatura, el borde de absorción se desplaza desde el UV hacia el visible, aumentando así el índice de refracción. (Newnhan 2005)

Al ser la temperatura una magnitud escalar, (dn/dT) será un tensor como la constante dieléctrica. Esto implica que su valor dependerá de la dirección y de la polarización del haz de luz incidente, así que habrá un coeficiente termo-óptico asociado al índice de refracción ordinario y otro al extraordinario.

En la Figura 6.2 están representados los coeficientes termo-ópticos del SBN asociados a cada polarización. Como puede verse, el SBN posee coeficientes termo-ópticos positivos y fuertemente dependientes de la polarización: el coeficiente asociado a la polarización extraordinaria (aquella en la que la dirección de oscilación del campo eléctrico de la luz es paralela al eje ferroeléctrico del cristal) es más de un orden de magnitud mayor que el coeficiente asociado a la polarización ordinaria (aquella en la que la dirección de oscilación del campo eléctrico es perpendicular al eje ferroeléctrico del cristal).

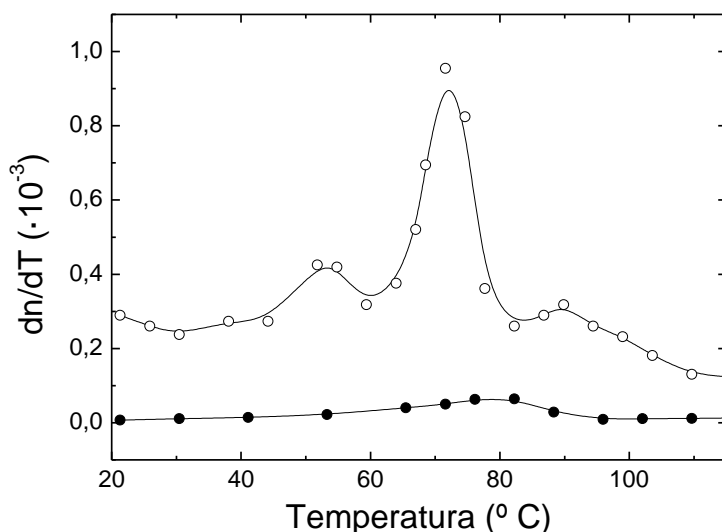


Figura 6.2. Variación del coeficiente termo-óptico del SBN con la temperatura, calculada a partir de los datos de Bhalla y col. de la variación del índice de refracción con la temperatura a 632 nm. (Bhalla y col. 1987) (○) corresponden a la polarización extraordinaria y (●) a la ordinaria.

Las distorsiones ópticas asociadas a efectos térmicos no aparecen propiamente debido al efecto termo-óptico, sino a la combinación de éste con la distribución de intensidad del haz láser, que no es homogénea.

Cuando el haz que se propaga por el cristal es absorbido, la distribución de intensidad del haz da lugar a una distribución de temperatura inhomogénea en el material. Como el valor del índice de refracción es dependiente de la temperatura, esto da lugar a una distribución de índice de refracción no homogéneo, es decir, el cristal se comporta como una lente. Debido a la aparición de esta “lente térmica” el haz que se propaga por el cristal sufrirá un efecto de enfoque o desenfoque dependiendo del signo de (dn/dT) .

En principio el modo de un láser es de tipo gaussiano, es decir, con la máxima intensidad en el centro del haz y se reduce gradualmente según nos alejamos radialmente. Con este tipo de haz, un cristal con (dn/dT) positivo dará lugar a una lente divergente y uno con (dn/dT) negativo a una lente convergente.

La importancia de las distorsiones ópticas que se originen dependerá del valor del coeficiente termo-óptico: un valor grande de (dn/dT) dará lugar a una lente térmica con distancia focal corta, y por tanto, a distorsiones ópticas grandes.

Como ya se ha dicho anteriormente, el valor de (dn/dT) es pequeño, excepto cuando el material sufre una transición de fase. Para el SBN, como puede verse en la Figura 6.2, el valor de coeficiente termo-óptico asociado a la polarización extraordinaria aumenta bruscamente en la primera parte de la transición, y vuelve a disminuir después, también rápidamente, hasta el valor que toma en fase paraeléctrica. Esto se cumple también para la polarización ordinaria, pero el efecto es mucho menor. Así que, según lo que se observa en la Figura 6.2, se esperan distorsiones ópticas relevantes, debidas a la temperatura, a temperaturas cercanas a la de transición de fase, especialmente para la componente extraordinaria del haz láser.

Por último, es importante resaltar que, aunque este tipo de distorsiones sólo lo crean haces que son absorbidos por el material, los efectos de la lente térmica los sufrirá cualquier haz que se propague de manera colineal con el haz absorbido, aunque dicho haz no sea absorbido.

B. Efectos electro-ópticos

El otro mecanismo capaz de generar distorsiones en los haces que se propagan por el cristal es el efecto electro-óptico: el cambio del índice de refracción del material inducido por la presencia de un campo eléctrico estático o de baja frecuencia.

Cuando el cambio de índice de refracción depende linealmente de la intensidad del campo eléctrico aplicado, este cambio se conoce como efecto Pockels (o efecto electro-óptico lineal). El efecto electro-óptico lineal se describe en función del tensor de susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$, así que sólo aparece en materiales no centrosimétricos. En los materiales centrosimétricos, el cambio de índice de refracción es proporcional al cuadrado de la intensidad del campo eléctrico, lo que se conoce como efecto Kerr óptico, y en general es un efecto débil comparado con el efecto Pockels.⁶

Para la descripción del efecto Pockels se recurre a un formalismo matemático, en el que el tensor representativo es el tensor de coeficientes electroópticos r_{ijk} . Al igual que ocurre con el tensor de coeficientes no lineales, d_{ijk} , el tensor electroóptico tiene rango 3, pero puede representarse por una matriz de dimensión 2 (ver apartado 2.5.1).

Usando esta notación contraída, el cambio del índice de refracción puede representarse, para el caso del SBN, como:

$$\begin{pmatrix} \Delta(1/n^2)_1 \\ \Delta(1/n^2)_2 \\ \Delta(1/n^2)_3 \\ \Delta(1/n^2)_4 \\ \Delta(1/n^2)_5 \\ \Delta(1/n^2)_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{42} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

Ecuación 6.2. Variación del índice de refracción por efecto electroóptico.

⁶ El efecto Kerr, o electro-óptico cuadrático, también puede aparecer en materiales no centrosimétricos, pero es un efecto de segundo orden frente al efecto Pockels.

donde se ha usado la matriz de coeficientes electro-ópticos de la clase de simetría 4mm, a la que pertenece el SBN. Los valores de los coeficientes para el SBN60 se encuentran en la Tabla 6.1:

	Longitud de onda (nm)	r_{13} (pm·V ⁻¹)	r_{33} (pm·V ⁻¹)	r_{42} (pm·V ⁻¹)	
SBN60	514	55	224	80	(Boyd 2008)
SBN	532	46,7±5	235±20	-	(Ducharme y col. 1986)
SBN	-	37±1	237±3	-	(Zhang y col. 1991)
Ce³⁺:SBN	632	56±3	333±23	38±4	(Dorfler y col. 1999)

Tabla 6.1. Coeficientes electro-ópticos para distintas muestras de SBN.

El valor de los coeficientes electro-ópticos depende de la temperatura del cristal, de la longitud de onda de la luz y de la frecuencia del campo eléctrico aplicado. La dependencia con la longitud de onda es similar en magnitud a la dispersión del índice de refracción. La dependencia con la temperatura es pequeña en la mayoría de los cristales, normalmente está dentro del error experimental, pero puede hacerse muy grande cerca de las transiciones de fase. (Newnhan 2005) Un ejemplo puede verse en la Figura 6.3, en la que se muestra la variación del valor del coeficiente electro-óptico lineal de un cristal de Ce³⁺:SBN. (Goulikov y col. 2003)

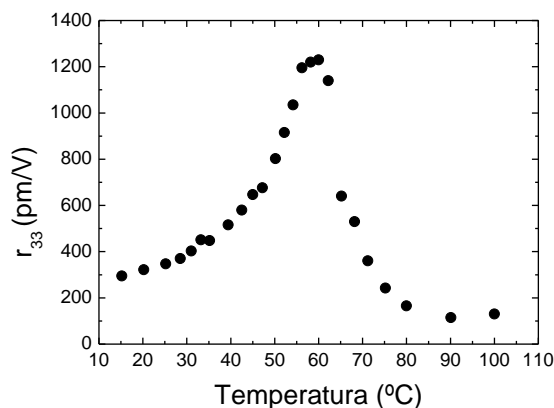


Figura 6.3. Dependencia del coeficiente electro-óptico lineal con la temperatura, de un cristal de Ce:SBN para una longitud de onda de 632 nm. (Goulikov y col. 2003)

El mecanismo de aparición de las distorsiones ópticas debidas al efecto Pockels es el siguiente: el material es atravesado por un haz láser que, aunque no es absorbido por las impurezas del material, es capaz de crear portadores libres (electrones excitados desde niveles de energía menor que la de la banda de conducción hasta la banda de conducción), a un ritmo que depende de la intensidad de luz. Estos portadores se difunden por el material generando una distribución de carga no uniforme en el mismo (la densidad de carga será menor en las zonas donde la intensidad de luz sea máxima, ya que los portadores se habrán liberado fundamentalmente en esas zonas). Esta distribución de carga generará un campo eléctrico, y por efecto electro-óptico se inducirá un cambio de índice de refracción no homogéneo en el espacio. En conclusión, al igual que pasaba en el caso del efecto termo-óptico, se habrá generado una “lente” que inducirá distorsiones en el haz que está creando los fotoportadores y en los haces que viajen colinealmente a él.

La potencia de la lente dependerá del valor del coeficiente electro-óptico lineal implicado en el proceso, así que es de esperar que las mayores distorsiones aparecerán a temperaturas cercanas a la de transición de fase, y fundamentalmente para el haz de polarización extraordinaria, que está asociado al elemento r_{33} , que, como puede verse en la Tabla 6.1, es más de cuatro veces mayor que el r_{31} , que es el elemento asociado a la polarización ordinaria.

En la Figura 6.4 se ha representado esquemáticamente, como resumen, el mecanismo de aparición de las distorsiones ópticas, tanto en el caso de los efectos termo-ópticos como electro-ópticos. Ambos mecanismos, aunque presentan distinto origen físico, son muy semejantes, y están relacionados con la existencia de un gradiente de intensidad en los haces láser que se propagan por el material, lo que acaba provocando efectos de enfoque y desenfoque en los mismos.

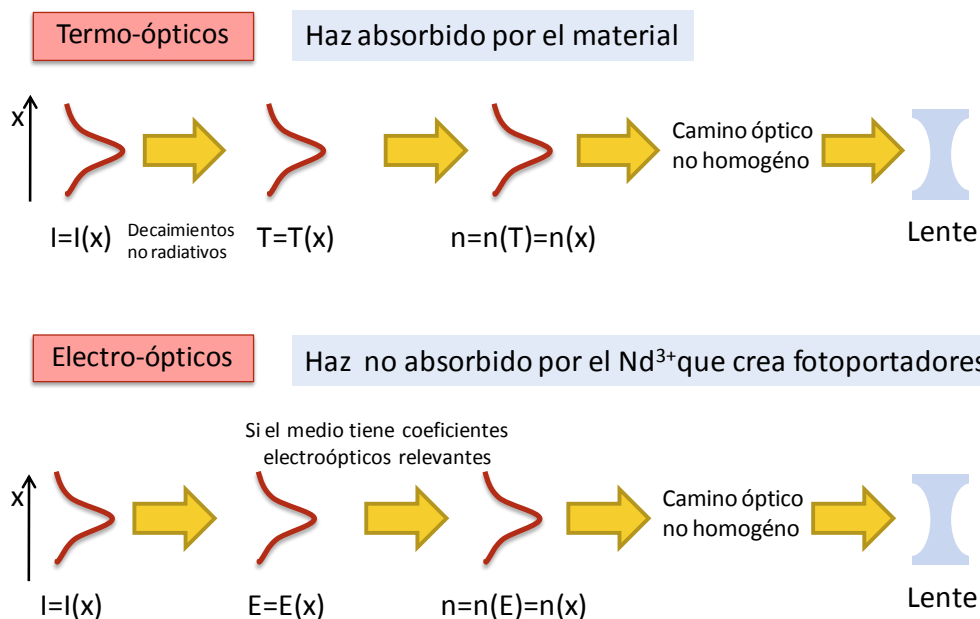


Figura 6.4. Esquema de los mecanismos causantes de distorsiones ópticas en cristales ferroeléctricos.

6.2.2. Experimentos fuera de la cavidad

Una vez presentados los posibles mecanismos causantes de distorsiones ópticas en cristales ferroeléctricos, pasamos a estudiar cuál, o cuáles, de estos mecanismos originan la depresión que se observaba en la ganancia del láser de Nd³⁺:SBN, durante la transición de fase (Figura 2.12).

En nuestras condiciones experimentales existen tres haces de luz propagándose dentro de la cavidad (Figura 6.5):

- El haz de bombeo, con una longitud de onda de 808 nm, que es resonante con la transición $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ del Nd³⁺, y que es un haz absorbido por el material.
- El haz láser, con una longitud de onda de 1060 nm, que no es absorbido por los iones Nd³⁺.
- Radiación verde, de longitud de onda de 532 nm, generada por autobloqueo de la frecuencia de la radiación láser.

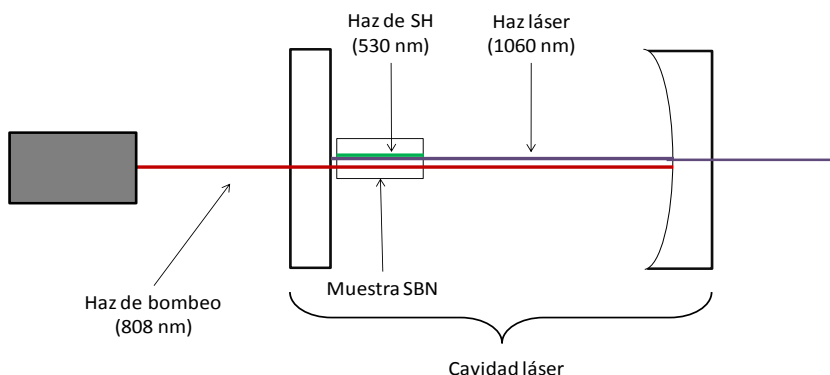


Figura 6.5. Esquema de los haces implicados en la oscilación láser del Nd³⁺:SBN.

La intensidad de la radiación verde es varios órdenes de magnitud inferior a la de los haces infrarrojos (de 808 y 1060 nm de longitud de onda). Esto es así, en primer lugar, porque se ha estimado que la eficiencia de conversión de radiación infrarroja a visible es del orden del 0,01% para las intensidades intracavidad usadas. (Romero y col. 2001; Romero y col. 2003) En segundo lugar, porque la radiación verde se genera de forma difusa, en un plano perpendicular a los dominios, lo que hace despreciable la intensidad a lo largo del eje de la cavidad láser. (Ramírez, Jaque, y col. 2005) Así pues, su posible papel en la aparición de las distorsiones ópticas puede ser ignorado.

Vamos a concentrarnos, por lo tanto, en el estudio de la influencia de la temperatura en las radiaciones infrarrojas de bombeo y láser, para todas las posibles polarizaciones.

A. Distorsiones inducidas por el haz de bombeo

Para estudiar la modificación de la distribución espacial del modo láser de bombeo (808 nm de longitud de onda), se usó el montaje experimental descrito en la sección 4.5.2.

El calentamiento de la muestra se llevó a cabo de dos modos:

- En las mismas condiciones en las que se induce la transición durante la acción láser, es decir, aumentando la potencia del diodo láser usado para el bombeo de la cavidad, y estimando la temperatura en la zona iluminada.
- Fijando la potencia del diodo en 100 mW, para minimizar el calentamiento inducido por el haz de 808 nm, y aplicando voltaje a la resistencia eléctrica sobre la que se soporta la muestra, para aumentar su temperatura.

En ambos casos los resultados que se obtuvieron fueron similares.

En la Figura 6.6 se muestra la evolución de la distribución espacial del modo del haz de bombeo con la temperatura, para las dos polarizaciones posibles.

Se observa claramente que las distorsiones ópticas afectan principalmente a la polarización extraordinaria, a temperaturas cercanas a la de transición de fase (entre 60 y 90°C), mientras que la polarización ordinaria no muestra distorsiones ópticas apreciables, ni siquiera durante la transición de fase.

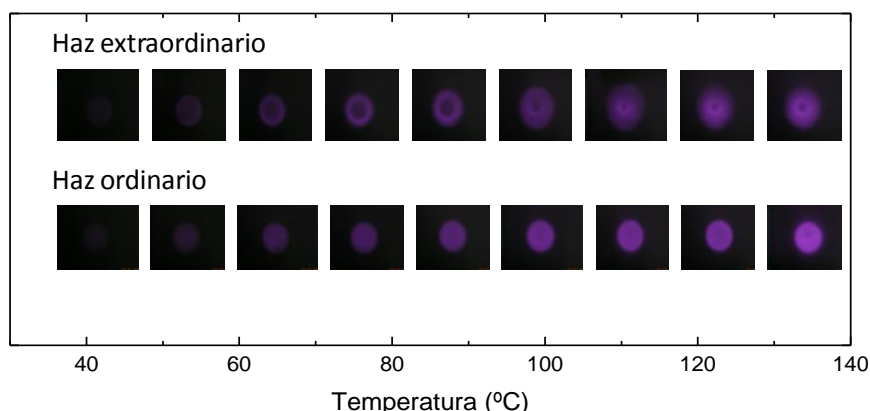


Figura 6.6. Evolución de la distribución espacial del modo del haz de bombeo (808 nm) con la temperatura.

Para estudiar más claramente este efecto se midió la variación de la potencia en el eje de la cavidad para ambas polarizaciones. Los resultados están representados en la Figura 6.7.

En dicha figura se observa claramente que cuando el haz presenta polarización extraordinaria, la potencia en el eje de la cavidad experimenta una fuerte disminución al acercarse a la transición de fase. Por encima de la temperatura de transición el valor de la potencia aumenta hasta alcanzar, en la fase paraeléctrica, un valor mucho mayor que el presentaba durante la fase ferroeléctrica. Por el contrario, la polarización ordinaria sólo muestra un ligero aumento de la potencia en la fase paraeléctrica.

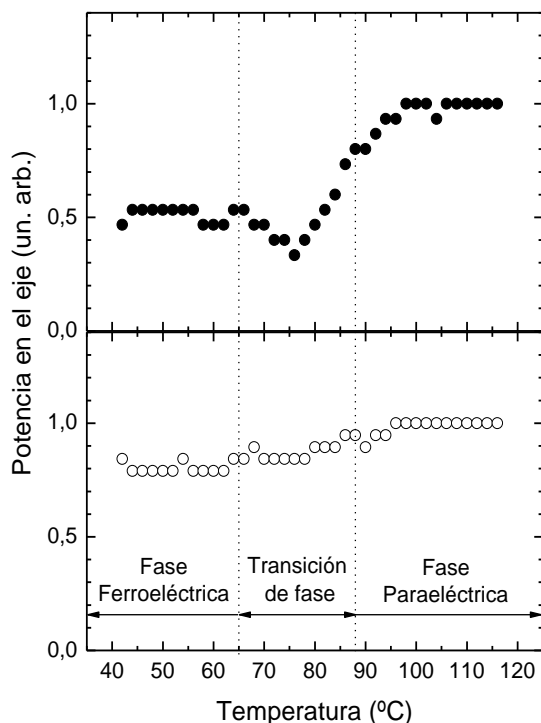


Figura 6.7. Variación de la potencia en el eje de la cavidad con la temperatura, para distintas polarizaciones: ● polarización extraordinaria y ○ polarización ordinaria.

Vamos a analizar ahora el origen de estas distorsiones, a la vista de lo explicado en el apartado 6.2.1.

En primer lugar, en un trabajo de Jacinto y col. se demostró que la energía de los fotones de un haz con longitud de onda de 808 nm, es suficiente para crear fotoportadores de carga libres en el material. (Jacinto y col. 2006) Siendo esto así, y de acuerdo con lo observado en la Figura 6.6 y la Figura 6.7, podemos concluir que el haz de bombeo produce distorsiones ópticas por efecto electro-óptico para haces con polarización extraordinaria, a temperaturas cercanas a las de transición de fase. Debido al pequeño valor que presenta el coeficiente electro-óptico lineal r_{13} de SBN, los haces de polarización ordinaria no sufren este tipo de distorsiones.

Por otra parte, como ya se ha comentado anteriormente, la radiación de 808 nm es absorbida por los iones Nd^{3+} , lo que causará la aparición de distorsiones ópticas debidas a efectos térmicos. (Jacinto y col. 2005) Al contrario que en el caso de las distorsiones electro-ópticas, las distorsiones térmicas afectan tanto a los haces de polarización extraordinaria como a los haces de polarización ordinaria, si bien es cierto, que, según lo que se observa en la Figura 6.2, el efecto sobre la polarización extraordinaria es mucho mayor.

Así pues, ambos mecanismos (electro-ópticos y termo-ópticos) concuerdan con la aparición de que el efecto de la transición de fase sea menor sobre la componente ordinaria del haz que sobre la extraordinaria. La componente extraordinaria de los haces que se propaguen colinealmente al haz de bombeo se sufrirá distorsiones electro-ópticas y térmicas, mientras que la ordinaria sufrirá únicamente distorsiones ópticas por efecto termo-óptico débil.

B. Distorsiones inducidas por el haz láser

El caso del haz láser, con una longitud de onda de 1060 nm, es más sencillo que el del haz de bombeo ya que, dado que es un haz no absorbido por los iones Nd^{3+} , podemos descartar desde el primer momento la aparición de una lente térmica por efecto termo-óptico.

Siendo esto así, el único mecanismo posible para la aparición de distorsiones es el efecto electro-óptico, que aparecerá si la energía de los fotones del haz láser es suficiente para crear portadores de carga libres en el cristal.

Para investigar la aparición de distorsiones ópticas producidas por el haz láser se usó el montaje experimental descrito en el capítulo 4, haciendo pasar un haz procedente de un láser de Nd^{3+} :YAG (1060 nm de longitud de onda) por un cristal de SBN. La potencia del haz se fijó en 300 mW, lo que equivale a una intensidad de luz dentro del cristal del orden de 1 kW/cm^2 .

En esta ocasión el calentamiento de la muestra se realizó únicamente variando el voltaje a la resistencia sobre la que se encontraba situado el cristal de Nd^{3+} :SBN.

En la Figura 6.8 puede verse la variación de la distribución espacial del modo correspondiente al haz de 1060 nm con la temperatura. Al contrario que con el haz de bombeo, no se observa la aparición de distorsiones a ninguna temperatura y en ninguna de las dos polarizaciones. Esto significa que la energía de los fotones de longitud de onda de 1060 nm no es suficiente para crear portadores de carga libres en la muestra y, en consecuencia, no pueden aparecer distorsiones por efecto electro-óptico.

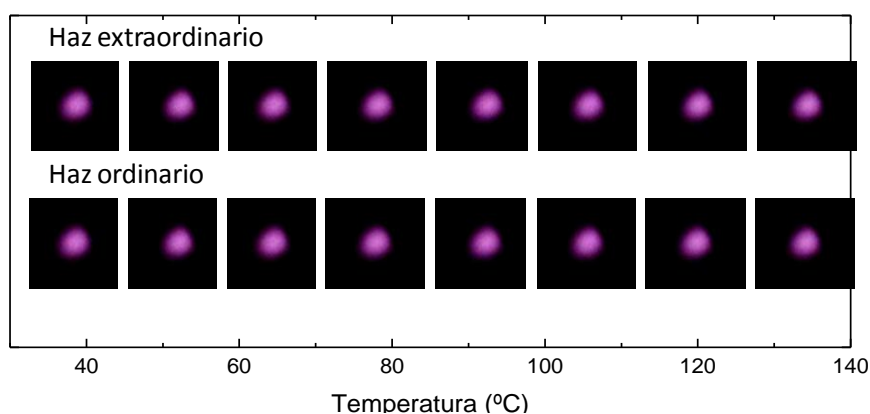


Figura 6.8. Variación de la distribución espacial del modo del haz con 1060 nm de longitud de onda con la temperatura.

Así pues, el haz láser de 1060 nm no es capaz de crear distribuciones inhomogéneas de índice de refracción, que induzcan distorsiones en los haces que se propaguen por el material. Sin embargo, esto no quiere decir que este haz no vaya a sufrir distorsiones, ya que, al propagarse colinealmente al haz de bombeo, va a sufrir los efectos de la lente que este haz crea, hecho que se observó en el trabajo de Ramírez y col. (Ramírez, Jaque, y col. 2005)

En la Tabla 6.2 se encuentran resumidas las conclusiones obtenidas hasta ahora y que servirán de base en nuestra discusión posterior: mientras el haz de bombeo de 808 nm puede inducir distorsiones ópticas tanto por efecto electro-óptico como termo-óptico (principalmente en polarización extraordinaria), el haz láser de 1060 nm no induce ningún tipo de distorsión.

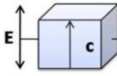
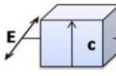
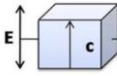
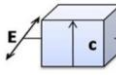
Polarización	Distorsiones			
	Electro-ópticas		Termo-ópticas	
	Extraordinaria	Ordinaria	Extraordinaria	Ordinaria
				
Haz de bombeo (808 nm)	Importantes r_{33}	Despreciables $r_{13} \ll r_{33}$	Importantes	Moderadas
Haz láser (1060 nm)	No	No	No	No

Tabla 6.2. Distorsiones ópticas inducidas por los haces implicados en la oscilación láser del Nd³⁺:SBN

6.2.3. Experimentos dentro de la cavidad

Una vez analizadas separadamente las distorsiones que provocan los haces implicados en la acción láser del Nd³⁺:SBN, procedimos a situar nuestra muestra en la cavidad láser que está descrita en el capítulo 4.

Una vez hecho esto obtuvimos acción láser en las dos configuraciones de cavidad posibles, que vienen definidas por la orientación relativa entre el eje ferroeléctrico de la muestra y el eje de la cavidad: (Figura 6.9)

- En primer lugar colocando la muestra de tal forma que el eje ferroeléctrico c , fuera perpendicular al eje de la cavidad. Dado que el láser de diodo usado como radiación de bombeo nos proporcionaba un haz de luz no polarizado, se puede considerar que el 50% de la radiación incidente presentaba polarización ordinaria y el otro 50% extraordinaria. (Figura 6.9 (a))
- En segundo lugar, colocando la muestra con el eje c paralelo al eje de la cavidad. En esta configuración todos los haces presentan únicamente polarización ordinaria. (Figura 6.9 (b))

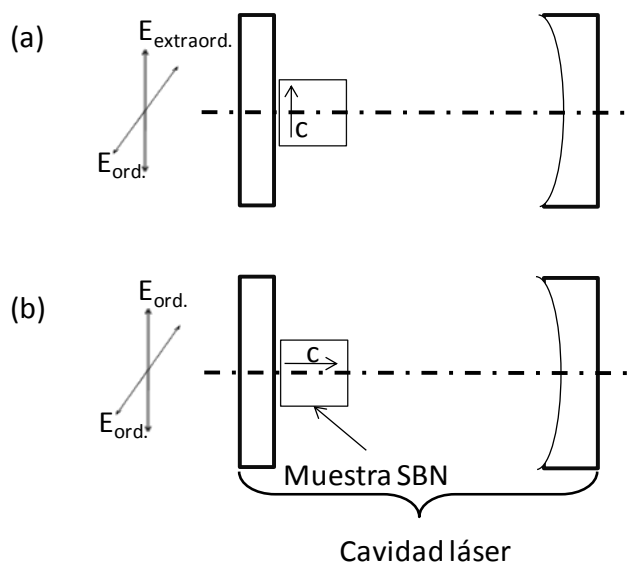


Figura 6.9. Orientaciones posibles de la muestra de SBN dentro de la cavidad láser.

En los siguientes apartados se resumen los resultados obtenidos para cada configuración.

A. Ganancia láser perpendicular al eje c

Como ya se ha comentado, en esta configuración puede considerarse que el haz de bombeo tiene un carácter 50% extraordinario y 50% ordinario. Además, también será posible obtener radiación láser con cualquiera de las dos polarizaciones.

El cambio de que el $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ oscile en una polarización o en otra puede llevarse a cabo experimentalmente mediante un ligero realineamiento del espejo de salida de la cavidad láser, gracias a que las secciones eficaces de emisión son semejantes en ambas polarizaciones. La base de este fenómeno es la diferencia de camino óptico que existe entre el haz de polarización ordinaria y el haz de polarización extraordinaria, debido a la birrefringencia del cristal, y que puede ser compensado con el realineamiento de la cavidad. (Jaques y col. 1998; Capmany y col. 1999)

Polarización ordinaria

En primer lugar alineamos la cavidad de forma que se obtuviera emisión láser con polarización 100% ordinaria. Se observó que, al contrario de lo que ocurría en el trabajo de Ramírez y col. (Ramírez, Jaque, y col. 2005), el calentamiento inducido por el bombeo en la muestra, no era suficiente para llevar el volumen iluminado de la muestra desde la fase ferroeléctrica hasta la fase paraeléctrica, incluso para las mayores potencias de bombeo utilizadas ($\sim 1,5$ W). Por tanto, para inducir la transición de fase se llevaron a cabo los experimentos láser con la muestra a diversas temperaturas por encima de la ambiente. De esta forma el calentamiento inducido por el bombeo era capaz de inducir la transición de fase en el cristal.

En la Figura 6.10 se muestran las curvas de eficiencia láser obtenidas para distintas temperaturas del portamuestras. Para temperaturas menores que la temperatura de transición de fase, ~ 75 °C, se observa la aparición de la depresión en la ganancia asociada a la transición de fase ferroeléctrica. La evidencia de dicha transición se comprobó dado que la depresión aparecía siempre asociada a la desaparición de la luz visible generada por autodooblado de frecuencias. Como era de esperar, cuanto mayor es la temperatura del portamuestras, la transición ocurre para valores pequeños menores de la potencia de bombeo. Para temperaturas por encima de la temperatura de Curie, la curva no pierde su comportamiento lineal para ningún valor de la potencia de bombeo, lo que implica que el sistema se encuentra ya mayoritariamente oscilando en la fase paraeléctrica.

Durante todos estos experimentos la polarización del haz láser de 1060 nm se mantuvo ordinaria, tanto en la fase ferroeléctrica, como en la paraeléctrica y durante la transición de fase.

Las líneas azules y rojas que aparecen en la Figura 6.10 corresponden a los ajustes usados para calcular la eficiencia de emisión láser en las fases ferroeléctricas y paraeléctricas. Los valores de eficiencia obtenidos fueron $\eta_{\text{láser}} = (3 \pm 0,5) \%$ en fase ferroeléctrica y $\eta_{\text{láser}} = (5 \pm 0,5) \%$ en fase paraeléctrica.

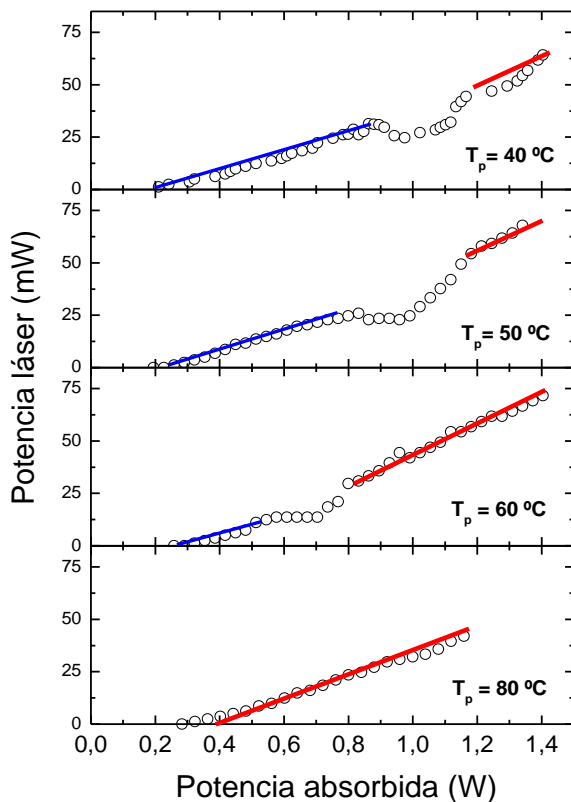


Figura 6.10. Curvas de eficiencia láser para distintas temperaturas del portamuestras, con polarización ordinaria.

Para explicar este aumento de la eficiencia en la fase paraeléctrica recurrimos a la expresión de la eficiencia láser que se obtiene del formalismo de solapamiento de modos. (Risk 1988; Guyot y col. 1995)

Según dicho formalismo, la eficiencia de un láser de cuatro niveles bajo bombeo longitudinal puede calcularse con la fórmula:

$$\eta_{\text{láser}} = \eta_p \frac{\lambda_{\text{bombeo}}}{\lambda_{\text{láser}}} \frac{T}{T + L} \eta_c \eta_{\text{ESA}} \eta_e$$

Ecuación 6.3. Eficiencia de un láser de cuatro niveles bajo bombeo longitudinal según el formalismo de solapamiento de modos. (Risk 1988; Guyot y col. 1995)

donde λ_{bombeo} es la longitud de onda de bombeo, $\lambda_{\text{láser}}$ la longitud de onda del láser, T la transmitancia del espejo de salida, L el factor de pérdidas ópticas por paso completo (ida y vuelta) en la cavidad, η_c el factor geométrico de solapamiento, que depende del tamaño y la distribución espacial de los modos láser y de bombeo dentro del medio de ganancia (en nuestro caso, el cristal de Nd³⁺:SBN), $\eta_p \approx 1$ es la fracción de fotones excitados que contribuyen a la población del nivel metaestable, η_{ESA} incluye la reducción causada por absorción de estados excitados y η_e es el término de eficiencia de extracción de potencia, con la que el oscilador láser extrae energía del medio láser y la convierte en potencia de salida útil, en un sistema inhomogéneo. A las potencias y longitud de onda de bombeo $\eta_{\text{ESA}} \approx 1$, lo que quiere decir que los procesos de absorción por estados excitados no tienen un efecto significativo en el valor de la eficiencia. En cuanto al factor η_e , cuando el valor de la transmitancia del espejo de salida es bajo, el sistema se comporta como un sistema homogéneo y $\eta_e \approx 1$. (Jaque, Brenier, y col. 2003)

Así pues, los únicos elementos de la Ecuación 6.3 que pueden sufrir cambios en nuestro experimento con el paso a la fase paraeléctrica son el factor geométrico de acoplo, η_c , y las pérdidas, L .

Un elemento que puede contribuir a la disminución de pérdidas en fase paraeléctrica es la desaparición casi completa de los dominios ferroeléctricos del cristal por encima de la transición de fase. Como ya se ha comentado anteriormente, la existencia de estos dominios provoca que los haces que se propagan por el material sufran reflexiones en las paredes de dominio, apareciendo, por tanto, pérdidas ópticas. La disminución del número de dominios provocará que las pérdidas por dispersión disminuyan y la eficiencia del láser, consecuentemente, aumente. (Volk y col. 2005)

Según la Ecuación 6.3, la eficiencia del láser también aumentará si se produce un mejor solapamiento entre los modos láser y de bombeo. Este solapamiento también mejora en la fase paraeléctrica, ya que el valor del coeficiente electro-óptico lineal se reduce considerablemente en esta fase (Figura 6.3) así como el valor del coeficiente termo-óptico (Romero y col. 2000) (Figura 6.2)

Así pues, ambos mecanismos (pérdidas y acoplo entre modos) mejoran en la fase paraeléctrica, por lo que el aumento de la eficiencia puede deberse a ambos.

Polarización extraordinaria

El siguiente paso fue realinear ligeramente el espejo de salida de la cavidad de manera que se obtuviera emisión láser con polarización 100% extraordinaria. El realineamiento se hizo a un valor de potencia absorbida de 0,5 W, con el portamuestras a una temperatura de 60°C, para tener la máxima potencia láser manteniéndonos por debajo de la transición de fase. De este modo nos aseguramos de que durante toda la fase ferroeléctrica la emisión láser mantuviera polarización extraordinaria.

En los experimentos con la polarización ordinaria habíamos observado que la polarización del haz se mantenía constante en todo el rango de potencias. En el caso de la polarización extraordinaria no ocurre así, como puede verse en la Figura 6.11 y la Figura 6.12.

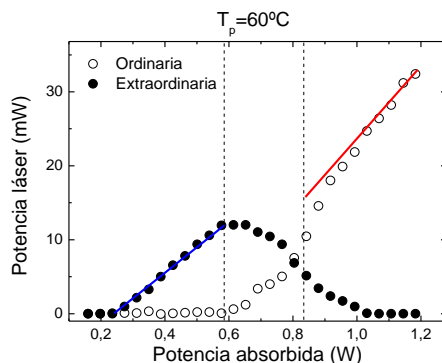


Figura 6.11. Potencia láser de la polarización ordinaria y extraordinaria cuando se fuerza la oscilación extraordinaria a baja potencia.

La Figura 6.11 muestra el valor de la potencia láser de las componentes ordinaria y extraordinaria del haz láser en función de la potencia absorbida. La potencia total láser corresponde a la suma de ambas y no está representada para no restar claridad a la figura. Las líneas azul y roja corresponden al ajuste lineal de la curva de eficiencia láser total en fase ferroeléctrica y paraeléctrica respectivamente (es decir, cuando el haz de salida tiene una polarización lineal definida)

En dicha figura puede observarse que para valores de potencia baja, en las que el cristal está en fase ferroeléctrica, el haz láser mantiene su polarización original y la potencia láser aumenta linealmente con la potencia absorbida. La eficiencia que se extrae del ajuste lineal de esa región es cercana al 3 %, el mismo valor que se obtenía cuando se forzaba la oscilación láser a tener polarización ordinaria.

Para valores de potencia intermedios la curva láser pierde su comportamiento lineal al igual que ocurría en los casos anteriores. Sin embargo en esta ocasión se observa que la pérdida de potencia de la componente extraordinaria va acompañada de la aparición de una componente ordinaria. Al seguir aumentando la potencia de bombeo, esta componente ordinaria va aumentando mientras que la extraordinaria va disminuyendo, hasta llegar a tener un haz con polarización 100% ordinaria.

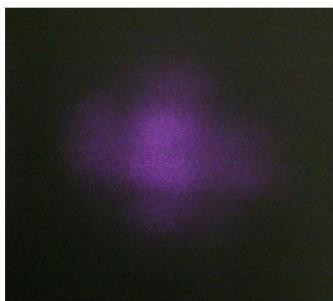
En la fase paraeléctrica la potencia láser recupera su comportamiento lineal. La eficiencia calculada está en torno al 5%, el mismo valor que en el caso de la polarización ordinaria (ver Figura 6.10)

El origen de este cambio de polarización tiene que ver con las distorsiones ópticas que sufren los haces implicados en el proceso de generación de luz láser durante la transición de fase. Hay que recordar que dichas distorsiones eran causadas por la lente que inducía en el cristal de Nd³⁺:SBN el haz de bombeo, a través de los efectos termo-óptico y electro-óptico, y que afectaba principalmente al índice de refracción extraordinario del cristal. El índice de refracción ordinario sufría una variación más leve debida únicamente al efecto termo-óptico. (Tabla 6.2) En consecuencia, el sistema se ve forzado a oscilar en la polarización ordinaria en la fase paraeléctrica.

La Figura 6.12 muestra las imágenes de las componentes extraordinaria y ordinaria del haz láser en la región de potencias en que la transición de fase está teniendo lugar, concretamente para una potencia absorbida de 0,75 W.

Resulta evidente que en ambas polarizaciones el haz está sufriendo distorsiones, dado que en ningún caso corresponde a un modo TEM₀₀, pero que, como era de esperar, las distorsiones que sufre la componente extraordinaria son mucho mayores. Para cuantificarlo se midió la divergencia de los haces, que resultó ser 0.11 rad para el haz con polarización extraordinaria y 0.03 rad para el haz con polarización ordinaria.

(a) Polarización extraordinaria



(b) Polarización ordinaria

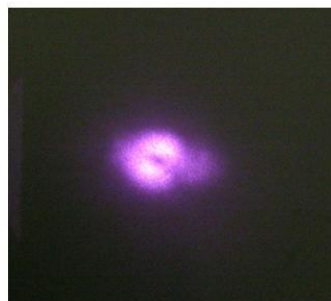


Figura 6.12. Haces láser de polarización ordinaria y extraordinaria durante la transición de fase para una potencia absorbida de 0,7 W.

Así pues, la gran divergencia que sufren durante la transición de fase las componentes extraordinarias de los haces implicados en la acción láser, causa una rápida deterioración del solapamiento de dichas componentes. La consecuencia es la pérdida de eficiencia asociada al haz láser de componente extraordinaria. Además, en esas condiciones, la componente láser con polarización ordinaria comienza a oscilar y, dado que esa polarización sufre de distorsiones ópticas mucho menos importantes, su potencia aumenta a medida que aumentamos la potencia de bombeo. Finalmente, el alineamiento de la cavidad no es suficiente para compensar la distorsión de la componente extraordinaria y el haz láser acaba teniendo polarización 100% ordinaria.

B. Ganancia láser paralela al eje c

Este grupo de experimentos se realizó cambiando la configuración de la cavidad: situando el cristal de Nd³⁺:SBN de forma que el eje ferroeléctrico del cristal fuera paralelo al eje de la cavidad. De esta manera el campo eléctrico de los haces láser oscila siempre en dirección perpendicular al eje ferroeléctrico del cristal, es decir, siempre tienen polarización 100% ordinaria.

Una vez conseguida la oscilación láser, se procedió como en el apartado A de esta sección: se midieron diversas curvas de eficiencia láser para distintas temperaturas del portamuestras.

En la Figura 6.13 se muestra, a modo de ejemplo, una de las curvas así obtenidas, con el portamuestras a una temperatura de 60 °C y la curva equivalente de la configuración con el eje c perpendicular al eje de la cavidad y la polarización del láser forzada a ser ordinaria (ver Figura 6.10) Es decir, ambas curvas tienen en común que la polarización del haz láser es ordinaria, y difieren en la polarización del haz de bombeo, que en el primer caso es 100% ordinaria y en el segundo era no polarizada (o, lo que es lo mismo, ordinaria al 50% y extraordinaria al 50%).

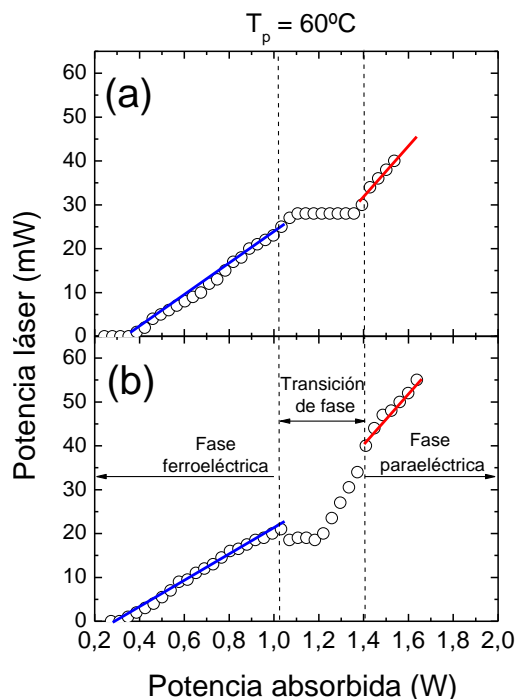


Figura 6.13. Curvas de eficiencia láser con el portamuestras a una temperatura de 60°C en distintas configuraciones de la cavidad: (a) con el eje c de la muestra paralelo al eje de la cavidad y, (b) con el eje c de la muestra perpendicular al eje de la cavidad y forzando la polarización de la emisión láser a ser ordinaria.

El comportamiento de la curva de eficiencia láser en esta configuración (Figura 6.13(a)) es semejante a las que presentamos anteriormente. En la fase ferroeléctrica muestra un comportamiento lineal con la potencia absorbida, que pierde al llegar a las temperaturas en las que tiene lugar la transición de fase, y recupera en la fase ferroeléctrica. Es más, las eficiencias estimadas a partir de los ajustes lineales, que están indicadas en la figura con la línea azul y la línea roja, resultaron ser aproximadamente de un 3% y un 6%, frente al 3% y 5% que obteníamos en el otro caso (correspondiente a la Figura 6.10).

La gran diferencia entre ambas curvas es que, aunque la transición de fase produce en ambos casos una desviación del comportamiento lineal, el efecto es mucho más pronunciado cuando la muestra tiene el eje ferroeléctrico en dirección perpendicular al eje de la cavidad.

Esto se debe a que cuando los haces se propagan en dirección paralela al eje c , el haz de bombeo no está siendo deformado por efecto electro-óptico durante la transición de fase (su polarización es 100% ordinaria). Además el efecto termo-óptico sobre los haces de polarización ordinaria es menor que sobre los haces de polarización extraordinaria (Figura 6.2). Es decir, el haz de bombeo está siendo menos distorsionado en este caso, lo que explica que el efecto de la transición de fase sea más suave.

En conclusión, en la causa de aparición de la depresión en la ganancia láser están presentes las distorsiones inducidas por el haz de bombeo tanto por efecto termo-óptico como electro-óptico.

6.3. Efecto de la estructura de microdominios en la eficiencia láser del Nd:SBN

Una de las conclusiones del apartado anterior fue que la presencia o ausencia de dominios ferroeléctricos en la muestra de Nd³⁺:SBN podía influir en la eficiencia láser, induciendo pérdidas ópticas a los haces que se propagaban por la cavidad, debido a la dispersión que sufren en las paredes de dominios.

Sin embargo, todos los experimentos que se han llevado a cabo sobre láseres de Nd³⁺:SBN han usado cristales sin tratamientos posteriores al crecimiento, es decir, con la distribución de dominios ferroeléctricos con polarización alterna característica de este material. (Romero y col. 2000; Ramirez, Romero, y col. 2005) La influencia de la presencia o no de dichos dominios en la dinámica láser permanecía, por tanto, sin estudiar.

Para dar respuesta a esta cuestión, se realizaron experimentos láser comparativos en una muestra de Nd³⁺:SBN sin polarizar (polidominio) y polarizada (monodominio).

El proceso de polarización de la muestra consistió en calentarla muy por encima de su temperatura de transición (en nuestro caso hasta 120°C). A continuación se aplicó un campo eléctrico a lo largo del eje ferroeléctrico del cristal y se enfrió lentamente hasta temperatura ambiente, antes de dejar de aplicar el campo.

La desaparición de los dominios se comprobó observando la dispersión que sufría un láser de He-Ne de baja intensidad. En el caso de nuestra muestra de Nd³⁺:SBN, fue necesario aplicar campos de más de 1 kV·cm⁻¹ para conseguir la polarización del cristal, valor que concuerda bien con valores obtenidos en otros trabajos. (Volk y col. 2005)

Para los experimentos de oscilación láser se usó la cavidad lineal descrita en el capítulo de técnicas experimentales. La muestra se situó con el eje ferroeléctrico perpendicular al eje de la cavidad.

6.3.1. Eficiencia láser en muestras poli y monodominio

En la Figura 6.14 está representada la potencia láser emitida, a una longitud de onda de 1060 nm, frente a la potencia absorbida, para los casos del cristal polarizado y sin polarizar. En el rango de potencias absorbidas de la figura, el cristal permanece en fase ferroeléctrica.

A partir de estos datos se estimaron los valores de eficiencia láser, obteniéndose un valor de 13% para la muestra no polarizada y de 8% para la polarizada. Estos datos muestran claramente que la presencia de dominios ferroeléctricos en la muestra se traduce en una mayor eficiencia láser.

También se observó un ligero aumento en el valor de potencia absorbida umbral, desde los 70 mW necesarios en el caso de la muestra polidominio a los 110 mW de la muestra monodominio.

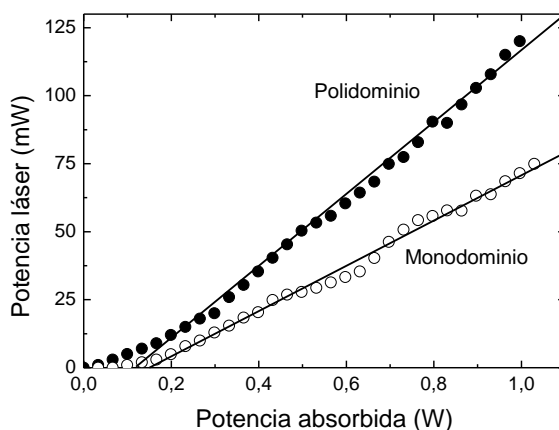


Figura 6.14. Potencia láser frente a potencia absorbida obtenida con el cristal de Nd:SBN antes y después de polarizar la muestra.

En principio, estas diferencias pueden tener varios orígenes (ver Ecuación 6.3):

- En primer lugar, es posible que se deban a cambios en las propiedades espectroscópicas de los iones Nd^{3+} debido al proceso de polarización de la muestra.
- En segundo lugar, pueden deberse a la aparición de pérdidas en la cavidad.
- Por último, pueden deberse a cambios en el solape de los modos dentro de la cavidad, provocado por la ausencia de dominios.

Ambas posibilidades se estudian a continuación:

A. Influencia de la polarización en las propiedades del Nd^{3+}

Entre todos los parámetros espectroscópicos del Nd^{3+} nos centramos en analizar los que tienen una especial relevancia en el proceso de oscilación láser: la sección eficaz de emisión a 1060 nm, y la vida media de fluorescencia del nivel metaestable de la emisión láser, el $^4\text{F}_{3/2}$.

La sección eficaz de emisión se calculó aplicando el formalismo de Judd-Ofelt (Judd 1962; Ofelt 1962) a los espectros de absorción medidos a temperatura ambiente, como se detalla en el Apéndice de cálculo de secciones eficaces. (Romero 2002)

De los parámetros de Judd-Ofelt obtenidos (Ω_2 , Ω_4 y Ω_6) se calculó, la probabilidad de transición radiativa del nivel metaestable $^4\text{F}_{3/2}$ ($A_{JJ'}$), (según la expresión detallada en el apéndice I) y de ahí su vida media radiativa (τ_r) dando unos valores de 254 μs para la muestra sin polarizar y 248 μs para la muestra polarizada. Con estos valores es posible obtener los espectros de emisión estimulada en unidades de sección eficaz, usando la expresión que también aparece en el Apéndice I.

En la Figura 6.15 se muestra la dependencia espectral de la sección eficaz de emisión de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ del Nd³⁺:SBN, a baja temperatura (Figura 6.15 (a)) y a temperatura ambiente (Figura 6.15(b)) antes y después del proceso de polarización. Los valores de sección eficaz en el máximo son de $3,39 \cdot 10^{-20}$ a baja temperatura y $2,08 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ a alta temperatura, con unas diferencias de menos del 5% entre la muestra sin polarizar y polarizada, de modo que pueden considerarse prácticamente iguales dentro del error experimental.

También se midió el decaimiento temporal de la luminiscencia desde el nivel metaestable ${}^4F_{3/2}$ (Figura 6.16). De dichas curvas se obtuvieron unas vidas medias de fluorescencia de 216 μs para la muestra polarizada y de 218 μs para la muestra sin polarizar, una diferencia que está también dentro del error experimental, que se estimó de un 10%, por lo que puede también considerarse que la vida media luminiscente tampoco varía al polarizar la muestra.

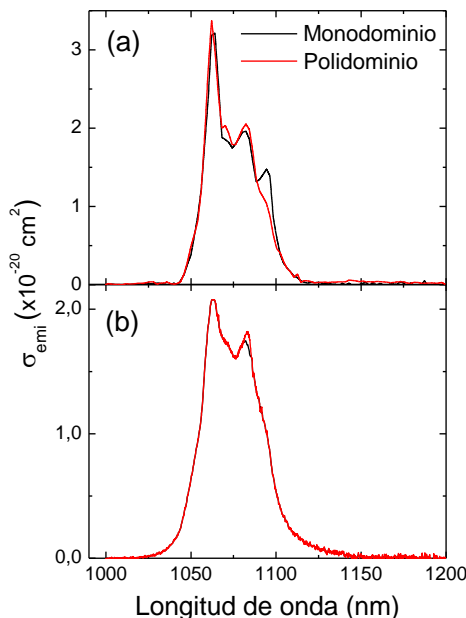


Figura 6.15. Dependencia espectral de la sección eficaz de emisión de la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ del cristal de Nd:SBN después y antes de polarizar la muestra. (a) corresponde a una temperatura de 10 K y (b) a 300 K.

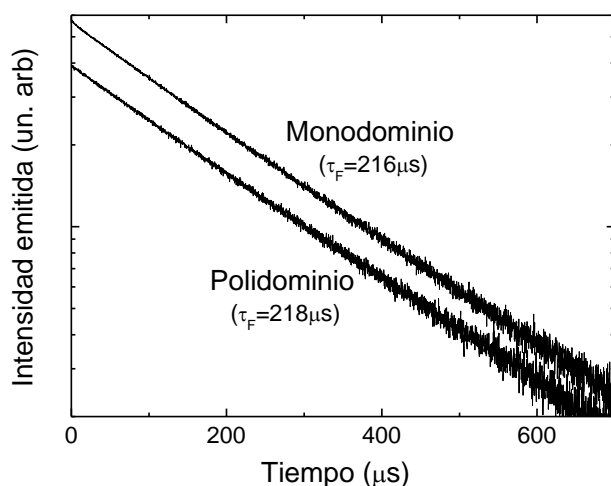


Figura 6.16. Curvas de decaimiento del nivel $^4F_{3/2}$ de la muestra sin polarizar y polarizada

Por tanto, el hecho de que, en todas las medidas realizadas, las diferencias encontradas estén dentro del margen de error experimental, sugiere que el aumento de eficiencia de la emisión láser no puede deberse a cambios en las propiedades espectroscópicas de los iones Nd^{3+} debidas a la ausencia o presencia de la estructura de dominios.

B. Influencia de las pérdidas en la cavidad

Otra característica que puede ser modificada con el proceso de polarización de la muestra es el factor de pérdidas de la cavidad, L (Ecuación 6.3). Sin embargo, como ya se ha discutido en el apartado 6.2.3, se espera que las pérdidas sean menores en la muestra monodominio, debido a la desaparición de las paredes de dominio. Esto no concuerda con los resultados experimentales de la Figura 6.14, en la que se aprecia que la desaparición de los dominios se traduce en una reducción de la eficiencia láser, por lo que podemos concluir que las pérdidas no son el mecanismo que explica las diferencias observadas entre la curva de eficiencia láser de la muestra polidominio y monodominio.

C. Influencia de la presencia de dominios en el solape de los modos

Según la expresión matemática de la eficiencia láser que se extrae del formalismo de solapamiento de modos (Ecuación 6.3) se sabe que el otro efecto capaz de causar las diferencias observadas entre la muestra polarizada y sin polarizar es el cambio en el factor geométrico de acoplo entre los haces de bombeo y láser dentro de la cavidad. Dicho factor está relacionado con las distorsiones ópticas que sufren los haces al atravesar la muestra.

Se ha visto anteriormente en este capítulo (apartado 6.2.1) que, en los cristales ferroeléctricos, esas distorsiones podían ser originadas por efecto termo-óptico o electro-óptico. En este caso, dado que estamos sometiendo a la muestra a un proceso de polarización eléctrica, vamos a concentrarnos en el efecto electro-óptico.

De la Ecuación 6.2 se extrae que el cambio de índice de refracción (Δn) producido por efecto electro-óptico lineal será:

$$\Delta n = -\frac{n^3}{2}rE$$

Ecuación 6.4. Cambio del índice de refracción inducido por efecto electro-óptico lineal.

donde n es el índice de refracción, r el coeficiente electro-óptico lineal efectivo en la geometría que estemos considerando y E el campo eléctrico. En el caso del SBN el coeficiente electro-óptico lineal más relevante es el r_{33} , así que sólo los campos eléctricos paralelos al eje ferroeléctrico del cristal inducirán un cambio relevante del índice de refracción extraordinario. Además, el signo de este cambio de índice de refracción, de acuerdo con la Ecuación 6.4, dependerá del sentido del campo eléctrico aplicado.

Para estudiar las distorsiones ópticas que aparecen en los haces con polarización extraordinaria por efecto electro-óptico utilizamos el montaje experimental que se muestra en la Figura 4.4 del capítulo de técnicas experimentales. Se escogió un láser de He-Ne, ya que está demostrado que tiene suficiente energía para crear portadores de carga libre en el material (y por tanto de inducir cambios en el índice de refracción por efecto electro-óptico) pero que, al ser un haz no absorbido por los iones Nd^{3+} , no genera cambios por efecto termo-óptico. (Jacinto y col. 2006)

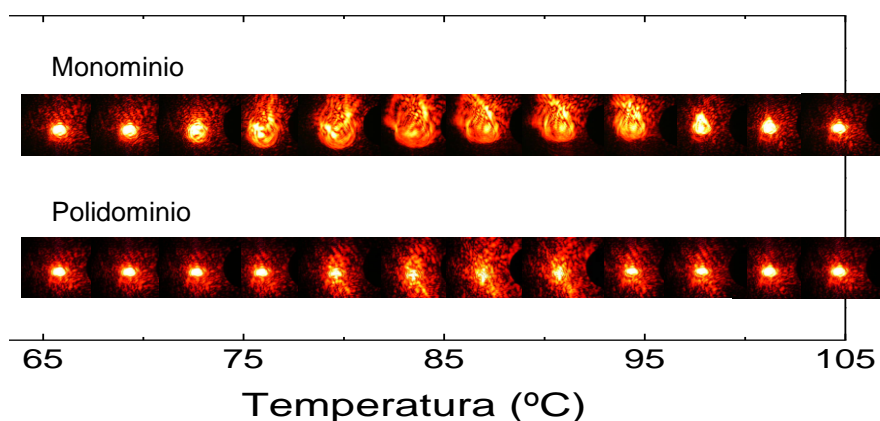


Figura 6.17. Imágenes del haz de He-Ne en función de la temperatura del cristal antes y después de polarizar la muestra.

En la Figura 6.17 se muestran imágenes del haz láser después de atravesar el cristal de Nd^{3+} :SBN a distintas temperaturas, del cristal monodominio y polidominio. Como era de esperar, vistos los resultados de la sección 6.2, se observa que el haz sufre una fuerte deformación a las temperaturas cercanas a la transición de fase. Esta deformación está relacionada con el aumento que sufre el coeficiente r_{33} durante el paso de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica (Figura 6.3)

Sin embargo, cuando se compara el caso de la muestra polidominio y monodominio, se observa que la divergencia inducida es mucho menor en el caso de la muestra sin polarizar. En la Figura 6.18 se puede apreciar que la divergencia del haz después de atravesar la muestra monodominio es mucho mayor que después de atravesar la muestra polidominio, en cualquier rango de temperaturas. Esto incluye las temperaturas en las que la muestra está en fase ferroeléctrica, en las que la divergencia del haz es tres veces mayor para el caso de la muestra monodominio.

Estos resultados pueden explicar la diferente eficiencia láser que se observaba en la Figura 6.14, ya que estas distorsiones se traducen en un peor solapamiento de los modos en la cavidad, lo que, de acuerdo con la Ecuación 6.3, conlleva una reducción de la eficiencia láser.

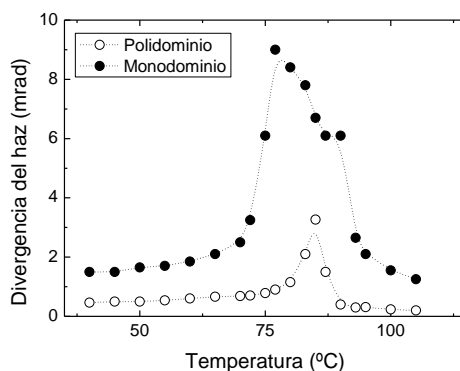


Figura 6.18. Divergencia del haz de He-Ne inducida por el cristal de Nd:SBN a varias temperaturas antes y después de polarizar la muestra. Las líneas son guías para el ojo.

Sin embargo, queda ahora por explicar por qué la presencia de dominios ferroeléctricos inhibe en cierto modo las distorsiones ópticas que aparecen por efecto electro-óptico. Para ello, vamos a acudir al mecanismo de aparición de distorsiones por efecto electro-óptico que ya hemos presentado anteriormente.

Cuando un haz láser con energía suficiente para excitar portadores de carga se propaga por el cristal de SBN, aparece en el cristal un campo eléctrico local como consecuencia de la difusión de los portadores desde las zonas iluminadas del cristal a las no iluminadas. En el caso de la muestra polidominio, este campo local se está creando en un material que presenta dominios ferroeléctricos, es decir, regiones con un campo eléctrico intrínseco no nulo y cuyo sentido es opuesto entre dominios colindantes. Como típicamente la cintura del haz láser es de unos cientos de micras y la longitud de los dominios de unas pocas decenas de micras, el campo eléctrico inducido por la luz estará afectando a una región en la que existen varios dominios.

Como el cambio del índice de refracción producido por efecto electro-óptico depende linealmente del campo eléctrico (Ecuación 6.4), la modificación que sufra dependerá del sentido de los dominios: en los dominios en los que la polarización espontánea del material sea paralela al campo eléctrico local inducido por la luz el índice de refracción aumentará mientras que en los dominios en los que ambos campos sean antiparalelos el índice disminuirá. Es decir, los cambios se compensarán entre unos dominios y otros y no existirá una variación neta del valor del índice de refracción (ver Figura 6.19).

El hecho de que a pesar de estos mecanismos se sigan observando distorsiones se debe a que el campo eléctrico inducido por la luz tiene una extensión finita y al carácter aleatorio de la distribución de índice de refracción. Esto hace que la compensación de los efectos electro-ópticos no sea perfecta, y que aparezcan distorsiones ópticas en el cristal.

Por el contrario, en cristal polarizado, o lo que es lo mismo, monodominio, no existen mecanismos que hagan posible esta compensación y el cambio de índice de refracción que se produce da lugar a distorsiones ópticas de importancia, como las que se observan en la Figura 6.17.

En consecuencia, desde el punto de vista de configurar un láser de estado sólido, parece razonable la utilización de cristales polidominio.

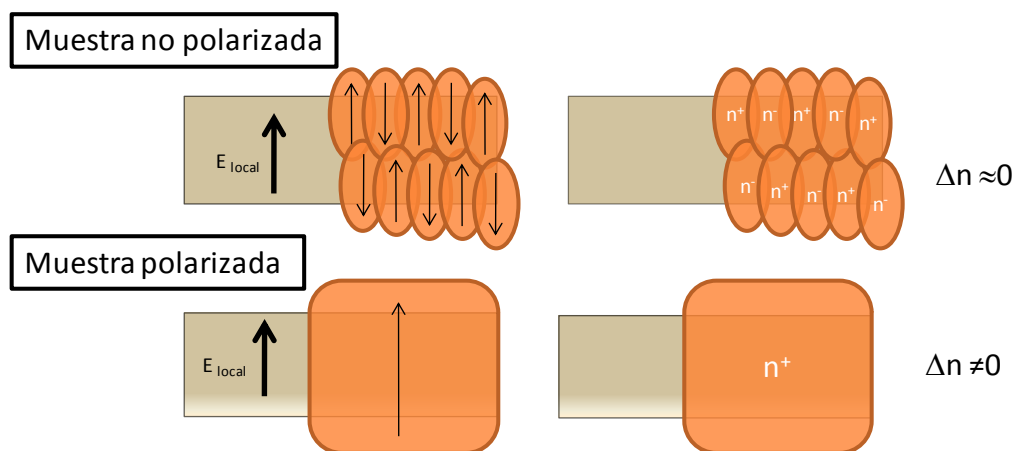


Figura 6.19. Mecanismo de compensación de las distorsiones electro-ópticas por debido a la presencia de dominios ferroeléctricos.

6.4. Oscilación láser en el sistema Yb:SBN

En la actualidad se está dedicando un gran esfuerzo al desarrollo de láseres de estado sólido basados en el ión Yb^{3+} , por las ventajas que presenta frente a otros iones láser, como el Nd^{3+} , que es el ión que más ampliamente se ha usado en el desarrollo de láseres. Esto se debe a que posee un esquema de niveles muy simple, con un solo estado excitado, lo que tiene las siguientes consecuencias: (Boulon 2008)

- Su banda de absorción es ancha e intensa, y puede bombearse con diodos láser de InGaAs entre 900 nm y 980 nm, lo que permite el desarrollo de láseres de estado sólido compactos.
- Dado el sencillo esquema de niveles del ión Yb^{3+} los láseres basados en dicho ión, no presentan absorción de estados excitados, ni procesos de “up-conversion”, ni ningún otro mecanismo interno que reduzca la ganancia láser, salvo el hecho de ser un láser de cuasi-tres niveles.
- La gran anchura de su banda de emisión permite la generación de pulsos ultra-cortos en el rango de los femtosegundos y la sintonización de la emisión láser.
- Presenta un único pequeño defecto cuántico entre las longitudes de onda de emisión y absorción, lo que da lugar a una baja carga térmica (~11% frente al 30-40% que presentan los sistemas basados en Nd^{3+}).

La incorporación del Yb^{3+} a la matriz de SBN es especialmente interesante porque va a reforzar algunas de estas características, debido al desorden del material, que se traduce en un fuerte ensanchamiento inhomogéneo de las bandas ópticas. Además, va a permitir combinar la acción láser con el autodo- blado de frecuencia que aparece debido a la distribución de dominios ferro- eléctricos del cristal. Esto dará lugar a una fuente láser compacta con amplio rango de sintonización en la región infrarroja y verde del espectro. (Ramirez, Jaque, Ivleva, y col. 2004; Fischer y col. 2006)

En este punto es importante señalar, que a pesar del interés del sistema Yb^{3+} :SBN desde el punto de vista láser, no se había conseguido oscilación láser en este sistema, posiblemente debido a la dificultad para obtener cristales con la suficiente calidad óptica para obtener acción láser en este sistema.

En este apartado se presentan los primeros resultados de oscilación láser del Yb^{3+} en SBN.

Para la realización de los experimentos láser se usó una muestra de SBN congruente (SBN61) con una concentración de Yb^{3+} de 0,75 at.% referida al Nb^{5+} . Los detalles del crecimiento y de la preparación de la muestra se encuentran en los capítulos 3 y 4 de esta memoria de tesis.

6.4.1. Caracterización espectroscópica y parámetros láser del Yb^{3+} en SBN

Como ya se ha dicho, debido a su configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{13}$, el Yb^{3+} presenta un único estado excitado, $^2F_{5/2}$, que se encuentra a unos 10000 cm^{-1} del estado fundamental, $^2F_{7/2}$. Esto determina su esquema de operación como láser de cuasi-tres niveles.

Al ser introducido en la matriz de SBN, los niveles $^2F_{5/2}$ y $^2F_{7/2}$ se desdoblan en tres y cuatro subniveles Stark, respectivamente, lo que produce, junto con la estructura vibracional, estructura en las bandas ópticas. La Figura 6.20 muestra a modo de ejemplo los espectros de absorción y emisión a baja temperatura (Figura 6.20 (a) y (b), respectivamente). (Ramirez, Jaque, Ivleva, y col. 2004)

En la Figura 6.21 están detalladas las energías de dichos subniveles, de acuerdo con la estructura Stark que aparece en los espectros de absorción y emisión (las transiciones en absorción y emisión aparecen indicadas por flechas).

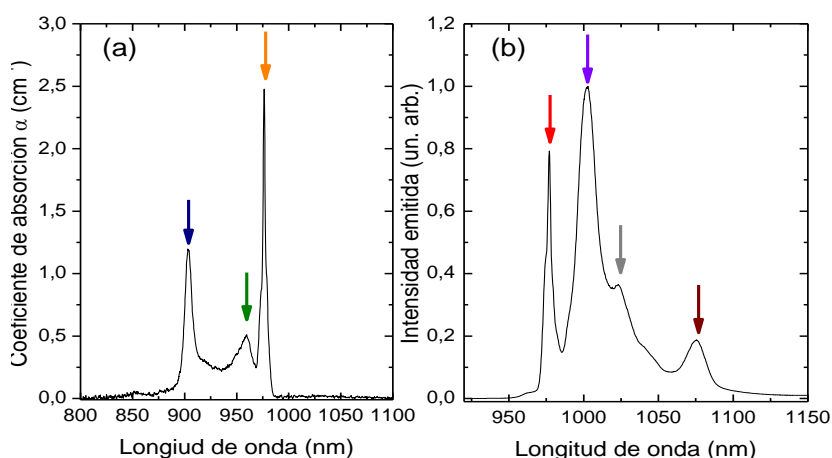


Figura 6.20. Espectros de absorción (a) y de emisión (b) del Yb³⁺ en SBN a una temperatura de 10K.

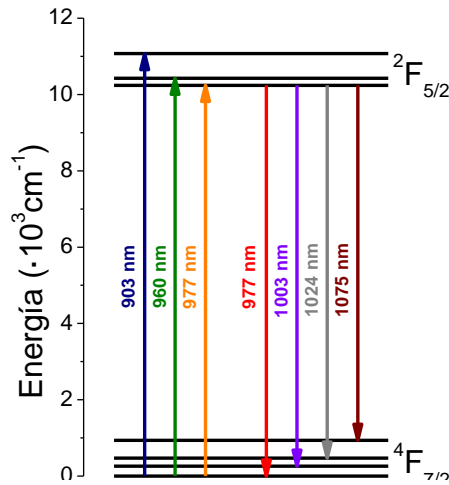


Figura 6.21. Subniveles Stark de energía del Yb^{3+} en SBN y longitudes de onda de las principales transiciones.

El primer paso antes de iniciar los experimentos láser fue la caracterización espectroscópica de la muestra de Yb^{3+} :SBN con calidad láser a temperatura ambiente.

En la Figura 6.22 se muestra la sección eficaz de absorción polarizada de la muestra de Yb^{3+} :SBN, calculada a partir del espectro de absorción según la expresión:

$$\sigma_{abs} = \frac{\alpha}{N}$$

Ecuación 6.5. Relación entre el coeficiente de absorción y la sección eficaz de absorción.

donde α es el coeficiente de absorción del material y N la concentración de impurezas ópticamente activas en el material, expresada en $\text{átomos}\cdot\text{cm}^{-3}$.

La sección eficaz de absorción es poco dependiente del estado de polarización de la radiación incidente, lo que tiene que ver con la localización de los iones Yb^{3+} en los cuatro sitios catiónicos de la red de SBN. (Ramirez, Bausa, y col. 2006) Los máximos de absorción, que serán las regiones más adecuadas para el bombeo, aparecen entorno a 900 y 980 nm de longitud de onda. El valor es del mismo orden de magnitud que el de otros cristales láser, como puede verse en la Tabla 6.3.

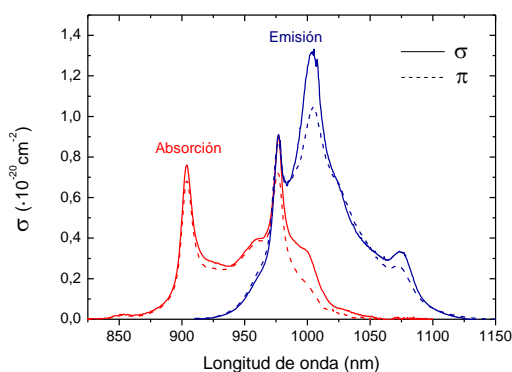


Figura 6.22. Secciones eficaces polarizadas de absorción (en rojo) y emisión (en azul) del Yb^{3+} :SBN.

La sección eficaz de emisión, que se calculó siguiendo el método de Füchtbauer-Ladenburg, tal y como se explica en el Apéndice I, está también representada en la Figura 6.22. (Ramirez, Jaque, Ivleva, y col. 2004) Se extiende desde valores de longitud de onda entorno a los 920 nm hasta valores por encima de 1100 nm, lo que proporciona un amplio rango de sintonización entorno a la longitud de onda de 1 μm .

Puede observarse que el valor de la sección eficaz de emisión es menor en polarización π (aquella en la que el campo eléctrico de la luz oscila en dirección paralela a la dirección de polarización espontánea del cristal) que en polarización σ (en la que el campo eléctrico es perpendicular la dirección de polarización), aunque el orden de magnitud es el mismo en ambos casos que en el de otros láseres de Yb^{3+} .

A partir de los espectros anteriores puede evaluarse la viabilidad del Yb³⁺:SBN como sistema láser, como puede verse en el trabajo de Ramírez y col. (Ramírez, Jaque, Ivleva, y col. 2004) Para ello se usan los parámetros que presentamos en la Tabla 6.3, donde se dan los valores que toman para el SBN y para otros láseres de Yb³⁺.

El parámetro β_{\min} representa la mínima fracción de iones láser que deben estar excitados a una longitud de onda determinada para que las ganancias igualen a las pérdidas por reabsorción.

La oscilación láser se producirá espontáneamente a las longitudes de onda en las que β_{\min} tenga un valor mínimo. En el caso del Yb³⁺:SBN, serán las longitudes de onda entorno a 1070 nm, que, como se aprecia en la Figura 6.22, no corresponden al pico de emisión máxima, sino a aquel en que menores pérdidas por reabsorción aparecen.

La dinámica de bombeo se caracteriza a través del parámetro llamado intensidad de saturación mínima, I_{sat} , que es la medida de la intensidad con la que hay que bombear al cristal para que la absorción sature.

Las longitudes onda más favorables para el bombeo serán aquellas en las que I_{sat} alcance un mínimo, y coincidirán con las longitudes de onda en las que la sección eficaz de absorción alcance un máximo.

	λ_{pump} (nm)	σ_{abs} (10^{-20} cm^2)	$\lambda_{\text{láser}}$ (nm)	σ_{em} (10^{-20} cm^2)	τ_{F} (ms)	β_{min}	I_{sat} (kW/cm ²)	I_{min} (kW/cm ²)
SBN								
Ramírez 2004	977	0,9	1070	0,33 (o) 0,25(e)	0,56	0,009 (o) 0,014 (e)	36,1 (o) 36,2 (e)	0,32 (o) 0,50 (e)
LiNbO₃:MgO								
Montoya 2000	980	1,2	1064	0,2 (o) 0,55(e)	0,54	0,1 (o) 0,01 (e)	33,2 (o) 33,3 (e)	3,51 (o) 0,32 (e)
KGW								
Kuleshov 1997	981	1,2	1023	2,8	600	---	---	---
YAl₃(BO₃)₄								
Wang 1999	975	3,4	1040	0,8	0,68	0,043	8,8	0,38
Ca₄GdO(BO₃)₄								
Mougel 1998	902	0,41	1082	0,55	2,6	0,06	25,5	1,54
BCBF								
Schaffers 1996	912	1,1	1034	1,3	1,17	0,1	17	1,64
YAG								
Deloah 1993	942	0,8	1031	2,03	1,08	0,055	28	1,53

Tabla 6.3. Parámetros de relevancia de láseres de Yb³⁺ en diferentes matrices. Se ha empleado (o) para referirse a los valores obtenidos en polarización ordinaria y (e) en extraordinaria.

Según esta figura, la longitud de onda óptima para realizar el bombeo será la de 980 nm, aunque puede apreciarse que existe otro posible canal de a una longitud de onda de 900 nm (Figura 6.22).

A partir de los parámetros β_{min} e I_{sat} , se obtiene directamente la intensidad de bombeo umbral, I_{min} , o lo que es lo mismo, la intensidad de bombeo necesaria para que el cristal sea transparente a la longitud de onda láser ($I_{\text{min}} = \beta_{\text{min}} e I_{\text{sat}}$):

Este parámetro se usa con frecuencia como figura de mérito para indicar la idoneidad del material como medio láser. El valor obtenido para el Yb³⁺:SBN está indicado en la Tabla 6.3, en la que puede verse que es notablemente menor que el del Yb³⁺:YAG, el más conocido entre los láseres de iterbio.

Como puede apreciarse en la Tabla 6.3, los parámetros obtenidos para el caso del SBN dopado con Yb^{3+} , son semejantes a los obtenidos para otras matrices láser. Esto indica que, en principio, el SBN es una matriz adecuada un láser de Yb^{3+} .

Las características especiales de esta matriz ofrecen ventajas adicionales:

- La gran anchura espectral de la banda de absorción es una ventaja de cara al desarrollo de láseres bombeados con diodo, ya que con esa característica la longitud de onda de bombeo no es un parámetro crítico.
- En el caso de las bandas de emisión, esta anchura proporciona un gran rango de sintonización potencial de la longitud de onda láser.
- El gran desdoblamiento que se observa en el nivel fundamental hace posible que el Yb^{3+} en SBN opere como un láser de cuasi-cuatro niveles, lo que disminuye la potencia de bombeo necesaria para obtener radiación láser, comparada con el caso de los láseres de tres niveles.

Finalmente, la distribución de dominios del cristal permitiría la obtención de radiación verde por cuasi ajuste de fase, en un amplio rango de frecuencias. Esto convierte al Yb^{3+} :SBN es un prometedor material para el desarrollo de un láser verde bombeado por diodo.

6.4.2. Obtención de oscilación láser en Yb^{3+} :SBN

A pesar de las buenas perspectivas que presenta el SBN dopado con Yb^{3+} como material láser, no existían en la literatura referencias de obtención de emisión láser en dicho material. En realidad, en nuestro caso, intentos anteriores realizados con una gran variedad de muestras habían resultado infructuosos.

La causa principal parecía venir de la gran dificultad que presenta la obtención de cristales de SBN de buen tamaño y libres de defectos (apartado 3.3.2). En particular, la presencia de estrías de crecimiento y sus efectos dispersivos son un gran problema de cara a la obtención de oscilación láser, dado que dan lugar a pérdidas ópticas altas y a distorsiones del haz dentro de la cavidad.

Además, para el caso del Yb^{3+} :SBN otro problema que parecían presentar las muestras disponibles era una concentración insuficiente de Yb^{3+} en el cristal. Esto en general puede resolverse usando una muestra de mayor longitud, pero en el caso de este ión, que presenta un esquema de sólo dos niveles, una mayor longitud de muestra puede añadir pérdidas por reabsorción.

Visto esto, se concentró el esfuerzo en el crecimiento de muestras de SBN de alta calidad óptica y con una concentración de dopante suficientemente alta para obtener oscilación láser. Los detalles del crecimiento están descritos en el capítulo 3 de esta memoria de tesis. De las tres muestras utilizadas dos fueron crecidas por nosotros en el desarrollo de la tesis (las de concentración 0,15at.% y 0,76 at. % de Yb^{3+} referido al Nb^{5+}) mientras que la tercera (la de concentración 0,67at.%) ya se hallaba disponible en el laboratorio.

Sometidos a inspección ocular, los cristales crecidos presentaban un gran grado de transparencia óptica, y estaban aparentemente libres de estrías.

Para evaluar la presencia de defectos en el cristal se recurrió a la medida del espectro de absorción de las muestras disponibles, desde el IR hasta el UV. Los resultados se muestran en la Figura 3.9.

Como era de esperar, en la región infrarroja del espectro pueden observarse las bandas de absorción correspondientes a la transición $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, que no presentan ningún cambio relevante respecto a las publicadas previamente para cristales de Yb^{3+} :SBN. (Ramirez, Jaque, Ivleva, y col. 2004)

En la región ultravioleta del espectro se observa la banda correspondiente al borde de absorción del material.

Las dos muestras de mayor concentración presentan el borde de absorción en torno a 400 nm, que es un valor semejante al que aparece en otros en otros cristales de SBN (Gao y col. 2000) Por el contrario, el borde de absorción de la muestra de menor concentración presenta un fuerte desplazamiento hacia el visible, lo que explica el tono amarillo que presenta el cristal. Esta coloración amarillenta en cristales de SBN recién crecidos ha sido observada por diversos autores y se atribuye a la reducción (defecto de oxígenos en la red) que puede sufrir la muestra por las condiciones del horno de crecimiento. (Kubota y col. 2001) La causa de no haber conseguido oscilación láser con esta muestra se debe probablemente a este alto nivel de defectos y unido a la baja absorción que presenta el cristal.

Las otras dos muestras presentan una concentración de Yb^{3+} más elevada, que en principio debería ser suficiente para nuestros propósitos. Sin embargo sólo se logró oscilación láser con la de mayor concentración.

Desde nuestro punto de vista, el factor determinante no fue la diferencia de concentración entre las muestras, sino su calidad cristalina. La forma del espectro de la muestra de concentración intermedia revela la presencia de bandas de absorción cercanas al borde de absorción del SBN, bandas que no presenta la otra muestra.

Para asegurar que la absorción del elemento láser fuera suficiente se cortó una muestra relativamente grande, de $5 \times 5 \times 6 \text{ mm}^3$, con el eje c paralelo a la dimensión mayor.

Sin embargo, a pesar de tener mayor concentración de Yb^{3+} y mayor calidad óptica, esta muestra presentaba un problema importante: una temperatura de transición de fase en torno a los 50°C . Esto va a repercutir negativamente en la obtención de oscilación láser dado que, como ya se ha discutido anteriormente para el caso del Nd^{3+} :SBN, la transición de fase puede inducirse por bombeo óptico y generar fuertes distorsiones en los haces del interior de la cavidad, deteriorándose de este modo el solapamiento espacial entre ellos.

Vistos los resultados del apartado 6.2.3.B, concentramos nuestros esfuerzos en obtener oscilación láser en la configuración de la muestra en la que el eje ferroeléctrico del cristal se sitúa paralelo al eje de la cavidad. De esta forma, se inhibe el efecto de las distorsiones electro-ópticas, de ser estas posibles, y se disminuye la lente provocada por efecto termo-óptico (Figura 6.2).

Del estudio sobre la viabilidad del SBN dopado con Yb^{3+} como sistema láser, se extraía que las condiciones más favorables eran las del bombeo a una longitud de onda en torno 977 nm. Por ello, los primeros intentos se realizaron usando como fuente de bombeo el haz de un láser de diodo a 980 nm de longitud de onda. En estas condiciones no se obtuvieron resultados positivos.

El siguiente paso fue utilizar como fuente de bombeo el láser de Ti:Zafiro descrito en el capítulo de técnicas experimentales, que presenta una calidad modal superior a la de los láseres de diodo. Este láser es sintonizable hasta 980 nm, pero en esas condiciones la calidad modal y las potencias que proporciona disminuyen. Posiblemente debido a esto tampoco se obtuvo ningún resultado en estas condiciones.

El último intentó se realizó cambiando la longitud de onda de bombeo a 903 nm, lo que también posibilita la obtención de oscilación láser de acuerdo con la Figura 6.22.

En estas condiciones, una vez alineada la cavidad, se obtuvo fácilmente emisión láser entorno a 1075 nm, como se muestra en la Figura 6.23.

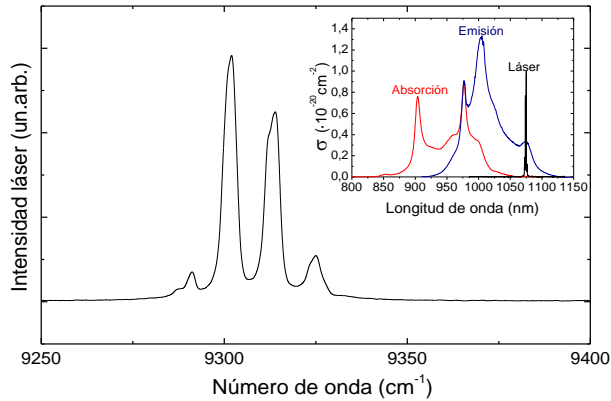


Figura 6.23. Espectro de emisión láser del Yb^{3+} en SBN. En el gráfico interior se muestra la posición de la emisión respecto a la sección eficaz de absorción y emisión.

La estructura que se observa en la Figura 6.23 corresponde a los modos longitudinales de las “cavidades acopladas” que aparecen entre los distintos elementos reflectantes de la cavidad láser principal (los espejos de entrada y salida de la cavidad y las caras de la muestra) (ver Figura 6.24).

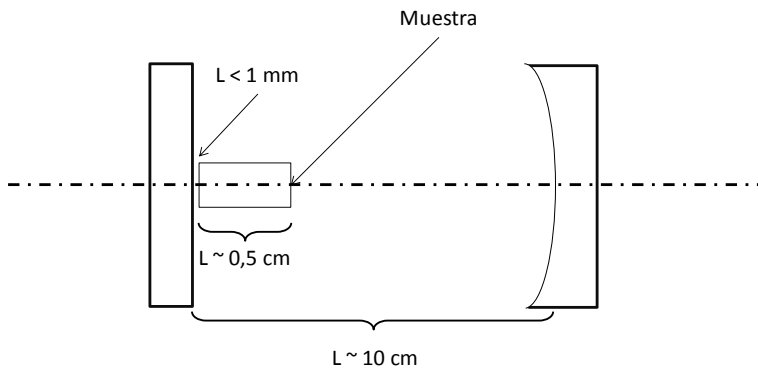


Figura 6.24. Cavidades acopladas que aparecen en una cavidad láser longitudinal como la usada en nuestros experimentos.

La separación entre dos modos longitudinales consecutivos, expresada en número de onda, es inversamente proporcional a la longitud de la cavidad. Concretamente tiene la expresión $\Delta k = 1/(2L)$, donde k representa el número de onda y L la longitud de la cavidad. De acuerdo con esta expresión, la separación entre los modos que se observan en la Figura 6.23 corresponde a una longitud de cavidad $L \sim 0,9$ mm, que corresponde a la cavidad que se forma entre el espejo de entrada y la cara de entrada de la muestra.

El hecho de que no se obtuviera oscilación láser bajo el bombeo de 977 nm de longitud de onda y sí bajo el de 900 nm, se debe principalmente a la mejor calidad modal del láser de Ti:Zafiro en el segundo caso. Además puede notarse que la radiación de 977 nm de longitud de onda está cercana a la absorción entre los niveles más energéticos de los estados fundamental, $^2F_{7/2}$, y excitado $^2F_{5/2}$, lo que podría contribuir a dificultar de oscilación láser debido a las pérdidas por absorción de los niveles excitados del estado fundamental. (Figura 6.25)

Esto, unido a la mayor calidad modal del haz de bombeo, podría ser la causa de haber obtenido oscilación láser únicamente en las condiciones detalladas anteriormente.

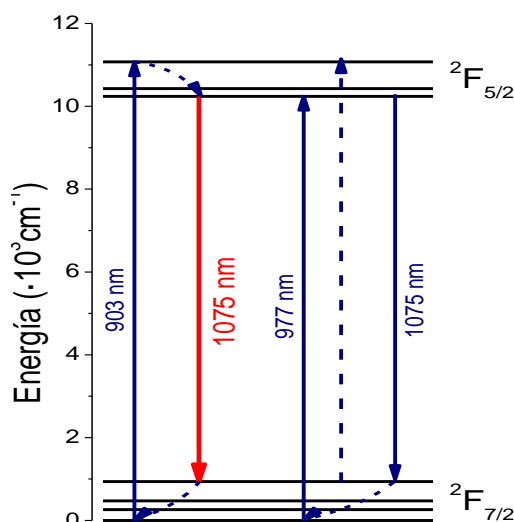


Figura 6.25. Posibles esquemas de operación láser del Yb^{3+} en SBN.

6.4.3. Dependencia de la emisión láser con la potencia de bombeo

En la Figura 6.26 se muestra la dependencia de la potencia láser emitida frente a la potencia absorbida cuando se aumenta la potencia de bombeo y cuando se disminuye. Al igual que ocurría en el láser de $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ (Ramirez, Jaque, y col. 2005), la potencia infrarroja no sigue un comportamiento lineal en todo el rango de potencias, sino que aparecen tres zonas bien diferenciadas, que corresponden a la fase ferroeléctrica, a la región de transición de fase y a la fase paraeléctrica respectivamente.

Fase ferroeléctrica ($P_{\text{abs}} < 0,5\text{W}$)

Para potencias absorbidas inferiores a 0,5 W, la emisión láser sigue el comportamiento típico, aumentando linealmente con la potencia absorbida. Esto nos permite calcular la eficiencia láser en esta zona de la curva, que presenta un valor $\eta=17\%$.

Este valor se utilizó para estimar las pérdidas internas de la cavidad, usando el formalismo de solape de modos. (Ecuación 6.3) (Risk 1988; Guyot y col. 1995)

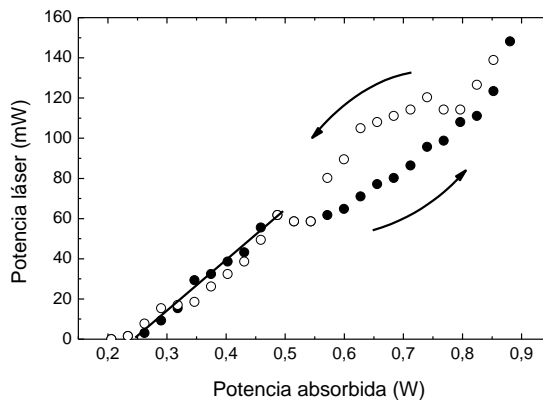


Figura 6.26. Dependencia de la potencia láser del $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ con la potencia absorbida

A partir del valor de la eficiencia se obtuvo un factor de pérdidas ópticas de $L=0,03$, lo que corresponde a un coeficiente de pérdidas de $0,027 \text{ cm}^{-1}$. Estas pérdidas son comparables a las que se han publicado previamente en láseres de $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$. (Romero y col. 2000)

Para asegurarnos de que este rango de potencias corresponde a la fase ferroeléctrica es necesario conocer cuál es la temperatura máxima que se alcanza en el volumen iluminado de material.

Esto puede calcularse, en primera aproximación aplicando un modelo de difusión de calor para láseres de estado sólido, con simetría cilíndrica, y bombeados en modo continuo por un extremo. (Chenais y col. 2004; 2004) Este formalismo es válido para el SBN gracias a que presenta una conductividad térmica casi isótropa, aunque nuestro elemento láser no tiene simetría cilíndrica. (Choy y col. 1992)

Según este modelo, la temperatura máxima local en el interior del cristal, en estado estacionario, será:

$$T_{est}^{m\acute{a}x} = T_o + \frac{\eta_h P_{abs} \alpha_{abs}}{4\pi K_c} \left[\text{Ln} \left(\frac{r_o^2}{w_p^2} \right) + 1 \right]$$

Ecuación 6.6. Temperatura máxima local generada por el bombeo.

donde P_{abs} es la potencia absorbida, T_o la temperatura en el extremo de la muestra en la cara de entrada del cristal, α_{abs} , el coeficiente de absorción a la longitud de onda de bombeo, K_c la conductividad térmica del material a temperatura ambiente, r_o el radio equivalente de la muestra, y w_p el radio del haz de bombeo. En esta expresión η_h es el defecto cuántico (la fracción de potencia de bombeo que se invierte en el calentamiento del cristal). Para obtener el valor de η_h se han considerado las desexcitaciones del subnivel Stark de mayor energía al de menor energía para los estados excitado $^2F_{5/2}$ y fundamental $^2F_{7/2}$ como los canales no radiativos del Yb^{3+} .

Parámetro	α_{abs}	T_o	K_c	r_o	w_p	η_h
Valor usado	$1,2 \text{ cm}^{-1}$	$22 \text{ }^\circ\text{C}$	$\sim 0,6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$	$2,5 \text{ mm}$	$50\mu\text{m}$	$0,2$

Tabla 6.4. Valores usados en la Ecuación 6.6, para la estimación del calentamiento local inducido por el bombeo en la muestra de Yb^{3+} :SBN

Usando esta expresión, con los valores indicados en la

Parámetro	α_{abs}	T_o	K_c	r_o	w_p	η_h
Valor usado	$1,2 \text{ cm}^{-1}$	$22 \text{ }^\circ\text{C}$	$\sim 0,6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$	$2,5 \text{ mm}$	$50\mu\text{m}$	$0,2$

Tabla 6.4, se estimó que la temperatura máxima que se alcanza en la cara de entrada del cristal, para una potencia absorbida de $0,5 \text{ W}$ es inferior a la temperatura de transición de fase del cristal ($50 \text{ }^\circ\text{C}$). Esto confirma que para valores de potencia de bombeo por debajo de $0,5 \text{ W}$, en los que la potencia láser tiene un comportamiento lineal, todo el volumen de la muestra se encuentra en fase ferroeléctrica.

Transición de fase ($0,5 \text{ W} < P_{\text{abs}} < 0,8 \text{ W}$)

En el rango de potencias entre $0,5$ y $0,8 \text{ W}$, la potencia láser deja de comportarse linealmente con la potencia absorbida (Figura 6.26).

Esto se debe a que las temperaturas alcanzadas en la región iluminada del cristal son suficientes para inducir la transición de fase hacia la fase para-eléctrica.

Dado que las mayores densidades de potencia de bombeo se encuentran en la zona del cristal cercana a la cara de entrada, en un primer momento la transición de fase sólo tendrá lugar en esta región, mientras que el resto de la muestra seguirá en fase ferroeléctrica. A medida que se siga aumentando la potencia de bombeo, un mayor volumen de la muestra irá alcanzando la temperatura necesaria y la fracción de material que se encuentra en fase ferro-eléctrica irá disminuyendo.

Las diferencias entre la curva que se obtiene al ir aumentando la potencia absorbida y la que se obtiene al ir disminuyéndola están asociadas al carácter biestable de la transición de fase ferroeléctrica, que suele presentar histéresis en un rango de temperaturas de varios grados.

El amplio rango de temperaturas (o, equivalentemente, de potencias absorbidas) en los que la transición de fase toma lugar se debe al carácter relaxor del SBN y a su mala conductividad térmica.

En el capítulo 2 se comentó el hecho de que la incorporación de impurezas en la matriz de SBN provocaba la disminución de la temperatura de transición y el aumento del carácter relaxor del cristal. Dado que nuestra muestra presenta una temperatura de transición muy baja, es razonable que el carácter relaxor sea muy acusado, y en consecuencia la transición de fase tenga lugar en un amplio rango de temperaturas.

Por otra parte, el hecho de que estemos induciendo el calentamiento de la muestra únicamente a través del haz de bombeo, unido a la baja conductividad térmica del material, provoca la aparición de un fuerte gradiente de temperatura en la muestra, lo que contribuye a ensanchar la región en la que se observan los efectos de la transición de fase.

La desviación del comportamiento lineal que se observa en esta región es cualitativamente similar al que se ha observado previamente para láseres de Nd³⁺:SBN en condiciones similares, lo que permite atribuirlo también a las distorsiones que sufren los haces dentro de la cavidad por efecto termo-óptico (en esta configuración de cavidad-cristal no tiene lugar efecto electro-óptico).

Sin embargo, hay que recordar que, mientras que la luminiscencia del Nd³⁺ no sufre ningún cambio por la transición de fase ferro-paraeléctrica, la del Yb³⁺ se ve fuertemente afectada por el paso a la fase paraeléctrica. (Ramirez, Bausa, y col. 2006; Ramirez, Jaque, y col. 2006) Este hecho podría también afectar al comportamiento del láser durante la transición de fase.

Fase paraeléctrica ($P_{abs} > 0,8 \text{ W}$)

Finalmente, para potencias absorbidas mayores que 0,8 W, todo el volumen activo del material se encuentra en fase paraeléctrica. Esto puede justificarse ya que la curva de potencia láser recupera el comportamiento lineal y desaparece la biestabilidad que se observaba en la etapa anterior, pero quedará demostrado en el siguiente apartado.

En resumen, en la Figura 6.26 se demuestra que es posible obtener oscilación láser en cristales de $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$, tanto en las fases ferroeléctrica y paraeléctrica como en el estado metaestable en el que la transición de fase está teniendo lugar.

6.4.4. Generación de Segundo Armónico

Al igual que ocurría en el caso del láser de $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$, (Romero y col. 2001) simultáneamente a la aparición de radiación láser infrarroja, pudo observarse generación de radiación verde difusa con una longitud de onda de unos 535 nm. (Figura 6.27)

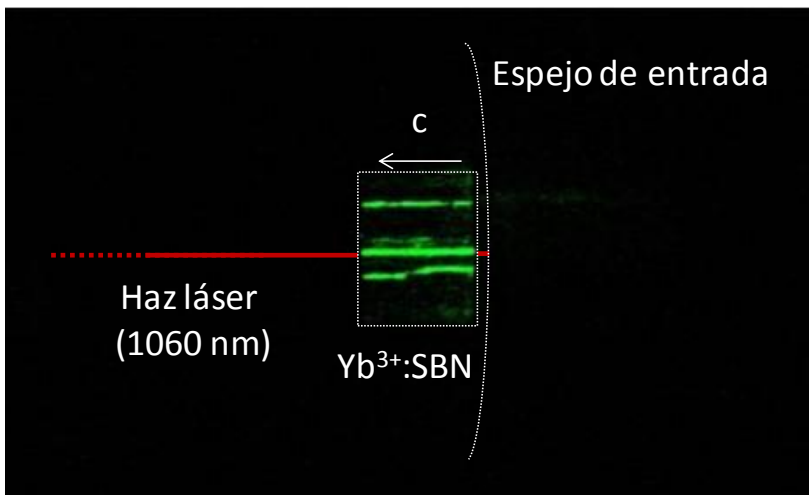


Figura 6.27. Imagen del cristal de $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ dentro de la cavidad durante la generación de emisión láser.

La aparición de esta radiación verde está asociada a la existencia de procesos de autodoblado de la radiación láser infrarroja, por cuasi-ajuste de fases, que son posibles gracias a la distribución de dominios ferroeléctricos del cristal.

La relación de la radiación verde con la existencia de dominios ferroeléctricos en el cristal queda evidenciada en la Figura 6.28, en la que se representa la intensidad de segundo armónico frente a la potencia absorbida.

En dicha figura se observa claramente que, para valores de potencia absorbida comprendidos entre 0,5 y 0,8 W, en los que la transición está teniendo lugar, y por tanto, la densidad de dominios ferroeléctricos se hace menor, la intensidad de segundo armónico generada también sufre una disminución. Es más, la intensidad de segundo armónico también presenta el comportamiento biestable que aparece en la transición de fase ferroeléctrica.

Para potencias absorbidas mayores que 0,8 W deja de observarse radiación verde. Este hecho indica que todo el volumen activo de la muestra se encuentra en fase paraeléctrica, como habíamos asumido en la discusión de la Figura 6.26.

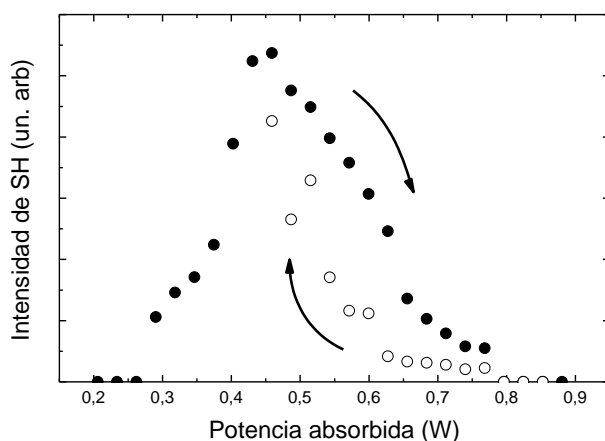


Figura 6.28. Intensidad de segundo armónico generada durante la acción láser del Yb^{3+} :SBN.

Aunque hemos comentado que la aparición de radiación verde por auto-doblado de la radiación láser ya se había observado anteriormente en láseres de Nd^{3+} :SBN, hay que destacar que la geometría de esos experimentos es en la mayoría de los casos diferente a la nuestra. (Romero y col. 2000; Romero y col. 2002; Ramirez, Romero, y col. 2005)

En los trabajos de las referencias anteriores, los haces implicados en la oscilación láser (haz de bombeo y haz láser infrarrojos) se propagaban en dirección perpendicular al eje ferroeléctrico del cristal, así que el segundo armónico se generaba por la combinación entre la dispersión que sufre el haz infrarrojo en las paredes laterales de los dominios, y el proceso de cuasi-ajuste de fases que aparece gracias a la alternancia del sentido del vector polarización de los dominios contiguos.

Sin embargo, en la geometría de nuestro experimento, los haces de bombeo y láser se propagan en dirección paralela al eje de la cavidad, así que la dispersión en las paredes laterales no es posible.

Esta configuración es semejante a la presentada en el trabajo de Molina y col., en su caso, usando una muestra de Nd^{3+} :SBN y bombeo con diodo, aunque los resultados obtenidos son distintos. (Molina y col. 2008) En el caso del láser de Nd^{3+} :SBN, dichos autores obtenían un cono de luz de segundo armónico bien definido, con simetría de revolución alrededor del haz infrarrojo. Sin embargo, en nuestro caso, dicho cono de luz no pudo ser observado.

Una posible causa, es que nuestra muestra presentaba una temperatura de transición de fase excepcionalmente baja, y muy inferior a la de la muestra estos autores, lo que implica que las potencias máximas de bombeo que pueden usarse sin causar la desaparición de los dominios en el cristal, son mucho mayores en su caso que en el nuestro.

A esto se añade que la eficiencia de generación de segundo armónico aumenta de forma cuadrática con la potencia del haz infrarrojo fundamental, que en estos experimentos es el haz de emisión láser. En este sentido, resulta más favorable realizar este tipo de experimentos con un láser de Nd^{3+} , que es un láser de cuatro niveles, y presentará, por tanto, unos valores de potencia umbral menores y una eficiencia mayor que un láser de Yb^{3+} , que como ya hemos visto, funciona como láser de cuasi-tres niveles.

6.5. Conclusiones

Origen de la depresión láser durante la transición de fase del Nd:SBN

- Se ha interpretado la depresión que se observa en la ganancia láser del Nd:SBN durante la transición de fase.
- Se ha establecido que los mecanismos responsables de la aparición de la depresión en la ganancia láser son el efecto electro-óptico y termo-óptico. Dichos efectos hacen que el haz de bombeo cree una distribución inhomogénea de índice de refracción en el material, cuyos efectos sufren este haz y el haz láser.
- En el caso en el que se tiene un haz láser de polarización extraordinaria en fase ferroeléctrica, la transición de fase inducirá un cambio en la polarización del haz láser, siendo extraordinaria en fase ferroeléctrica y ordinaria en paraeléctrica. En el caso en el que la polarización del haz láser es ordinaria no se observa ningún cambio de polarización.
- Esta depresión puede inhibirse en cierta medida forzando a la polarización del haz de bombeo a ser ordinaria, de manera que sólo aparezcan efectos térmicos, y la magnitud de la depresión en la ganancia láser se reduzca.

Efecto en la eficiencia láser del Nd³⁺:SBN

- La eficiencia láser aumenta ligeramente en la fase paraeléctrica, respecto a la eficiencia en la fase ferroeléctrica para cristales polidominio.
- Se ha comprobado que la presencia de microdominios en un cristal de SBN mejora su eficiencia láser en comparación con una muestra monodominio. Se ha observado que las distorsiones ópticas inducidas por la luz durante la transición de fase son mayores en el caso de la muestra monodominio. En consecuencia, el solapamiento espacial de los haces intracavidad se reduce y la eficiencia láser disminuye.

- Se ha propuesto una posible explicación del fenómeno teniendo en cuenta que la presencia de microdominios antiparalelos podría dar lugar a efectos de compensación de las distorsiones a escala micrométrica.

Oscilación láser de en el sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$

- Se ha demostrado por primera vez oscilación láser del Yb^{3+} en la matriz de SBN, gracias a la optimización de las condiciones de crecimiento para obtener un cristal con mínimas pérdidas ópticas.
- La acción láser se ha demostrado en las fases ferro y paraeléctrica del material, así como en el región en la que la transición de fase tiene lugar, en la que la curva presenta un comportamiento biestable.
- Durante la fase ferroeléctrica la emisión láser va acompañada por la aparición de radiación verde generada por procesos de autobrado de frecuencias, asociados a la presencia de dominios ferroeléctricos del cristal. Esta radiación verde presenta carácter biestable durante la transición de fase y desaparece cuando la muestra se encuentra en fase paraeléctrica.

7. Generación de segundo armónico en nanopartículas

7.1. Introducción

Actualmente existe un gran interés en el desarrollo de método de toma de imágenes ópticas mediante fluorescencia bajo iluminación multifotón infrarroja para aplicaciones biomédicas. Las principales ventajas que presentan estos métodos son dos: (Gu 2000)

- Aportan una resolución espacial muy superior a la normal, debido a la excitación multifotónica. (Figura 7.1)

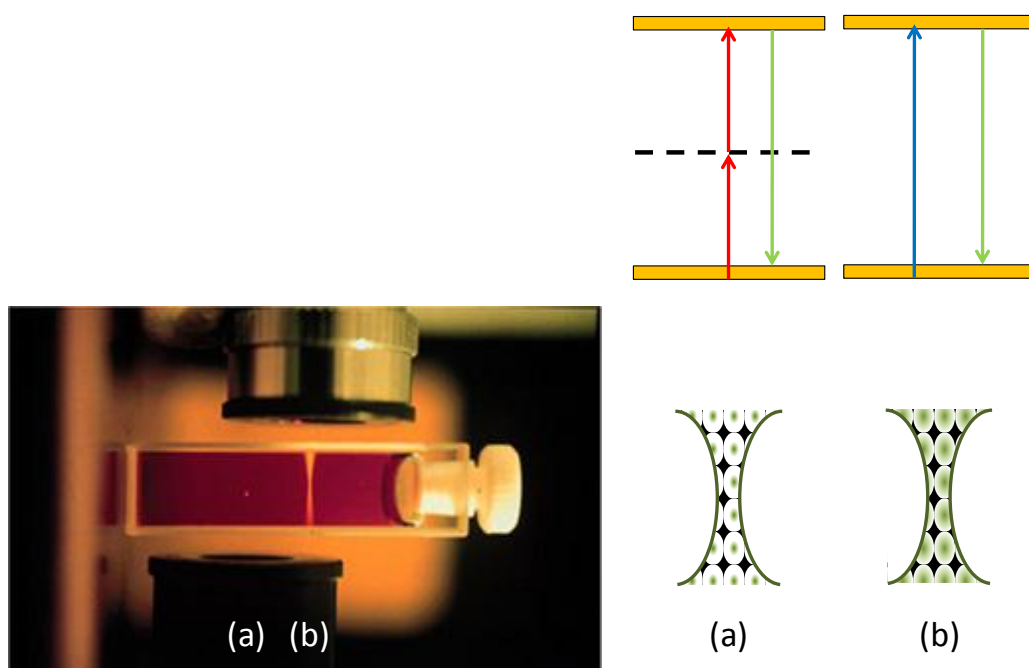


Figura 7.1. Resolución espacial conseguida por mecanismos de excitación multifotónica (a), frente a excitación por un único fotón.

- Presentan un mejor contraste espectral debido a la pequeña dispersión que sufre la radiación infrarroja en tejidos biológicos.
- Ni se produce autofluorescencia (fluorescencia no deseada debida a las distintas componentes de las membranas biológicas).

Debido a esto se está dedicando un gran esfuerzo a la búsqueda de sistemas de nanopartículas en las que tengan lugar procesos de conversión de frecuencias infrarrojas a visibles (“up-conversion”), y que puedan ser incorporadas fácilmente en sistemas biológicos. El campo de mayor aplicación es la prevención del cáncer, ya que las nanopartículas pueden aplicarse en su diagnóstico, la toma de imágenes del tumor y su tratamiento. (Park y col. 2009)

Las nanopartículas pueden fabricarse a partir de un gran número de materiales, aunque durante los últimos años los sistemas más estudiados han sido los puntos cuánticos (“quantum dots”, QDs), y las nanopartículas de metales, principalmente de oro (“gold nanorods”, GNR). ((Chatterjee y col. 2008; Hilderbrand y col. 2009; Jiang y col. 2009; Wang y Liu 2009; Wang y col. 2009; Zako y col. 2009) El reducido tamaño de estas nanopartículas, entre 100 y 10000 veces menores que las células cancerígenas, permite que pasen fácilmente a través de las membranas celulares, lo que ha permitido obtener imágenes de alto contraste de células vivas bajo iluminación infrarroja. Sin embargo, este tipo de sistemas presentan el problema de que su espectro de emisión es muy dependiente de la morfología de la partícula y de su entorno. Además, existen dudas sobre su toxicidad, debido a su contenido en metales.

Por ello, recientemente han empezado a estudiarse sistemas de nanopartículas dieléctricas codopadas con iones de tierras raras ópticamente activos, como por ejemplo, Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} o Pr^{3+} . Estos sistemas producen fluorescencia visible bajo excitación infrarroja a dos fotones (a una longitud de onda adecuada al ión correspondiente) por medio de distintos procesos de conversión (procesos de “up-conversion”), presentan gran estabilidad y una baja toxicidad, lo que las hace biocompatibles. (Boyer y col. 2006; Li y col. 2008)

Otro posible método de conversión de radiación infrarroja a visible es el uso de procesos de suma de frecuencias, como la generación de segundo armónico. En este caso el sistema utilizado estaría formado por nanopartículas de materiales no lineales. (Venkataraman y col. 2005)

Una de las ventajas que presenta la generación de segundo armónico frente a los procesos de luminiscencia por “up-conversion” es la falta de restricciones de la longitud de onda infrarroja fundamental, ya que no hay que limitarse a una longitud de onda resonante con los niveles electrónicos del ión de tierra rara.

Entre los posibles materiales no lineales utilizables, el SBN parece un candidato adecuado debido a sus buenas propiedades no lineales, y a que la obtención de nanopartículas de este material ya ha sido descrita en el pasado. (Li y col. 2004; Daldosso y col. 2008) Sin embargo, la generación de segundo armónico en nanopartículas de este material no había sido publicada hasta el momento.

En este capítulo se analiza la generación de luz visible en nanopartículas de SBN por generación de segundo armónico, se analizan los mecanismos responsables de la aparición de doblado de frecuencia, y se compara la eficiencia de este sistema con la de otros niobatos no lineales que tampoco ha sido estudiados. Se abre por tanto una nueva alternativa con futuras aplicaciones para la toma de imágenes biológicas.

El proceso de obtención de las muestras utilizadas y su caracterización están descritas en el capítulo de crecimiento y de técnicas experimentales.

7.2. Obtención de luz visible por doblado de frecuencia

Para comprobar la capacidad de las nanopartículas de SBN de producir luz visible a través de la generación del segundo armónico de la radiación infrarroja incidente utilizamos la muestra con nanopartículas de menor tamaño, la formada por partículas con un diámetro en torno a 40 nm. Para iluminar la muestra se usó el haz láser pulsado proveniente de un oscilador paramétrico óptico y se realizó la detección de la luz generada en configuración de reflexión. El esquema de la configuración experimental está representado en la Figura 7.2 (la explicación detallada se encuentra en el capítulo 4)

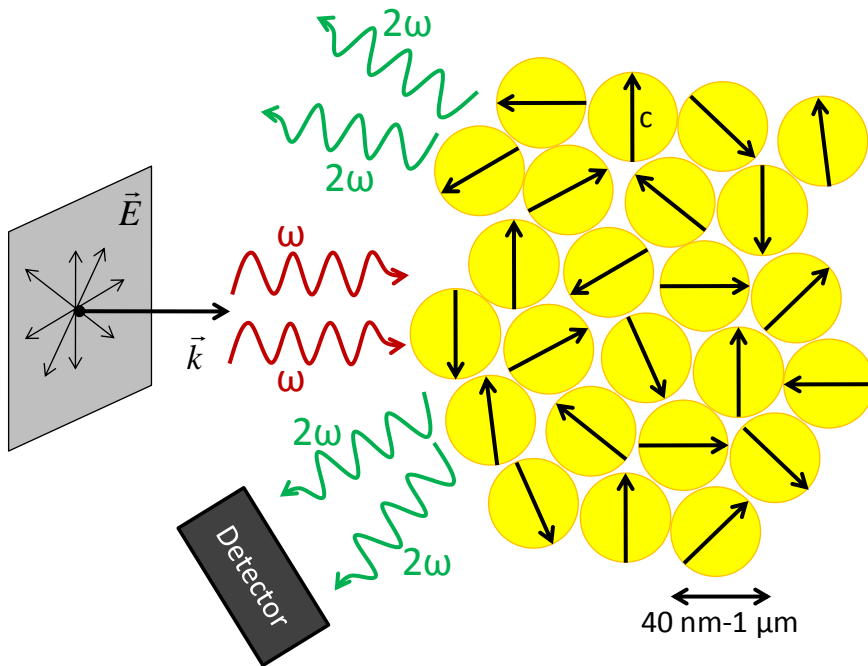


Figura 7.2. Representación esquemática de nuestra configuración experimental: un haz de luz no polarizada incidiendo sobre un conjunto de cristales de SBN aleatoriamente orientados.

Al hacer esto pudo observarse claramente generación de luz visible, para el rango de longitudes de onda fundamentales comprendido entre los 800 y los 1200 nm. Es decir, gracias a nuestro sistema es posible, en principio, obtener imágenes ópticas en todo el rango del espectro visible, únicamente cambiando la longitud de onda de excitación del sistema. El inconveniente de este método es que la eficiencia de este proceso es muy pequeña, como ocurre en el volumen. El valor exacto no pudo ser determinado debido a la naturaleza difusa de la radiación visible.

A modo de ejemplo, en la Figura 7.3 se muestran los espectros de la señal de segundo armónico generada por las nanopartículas de 40 nm, al ser iluminadas por un haz infrarrojo. Las longitudes de onda del haz fundamental correspondientes a la figura fueron 906, 1048 y 1186 nm, lo que generó luz visible con longitudes de onda de 453 nm (azul), 524 nm (verde) y 593 nm (rojo). En dicha figura se han incluido también las imágenes ópticas de los haces generados.

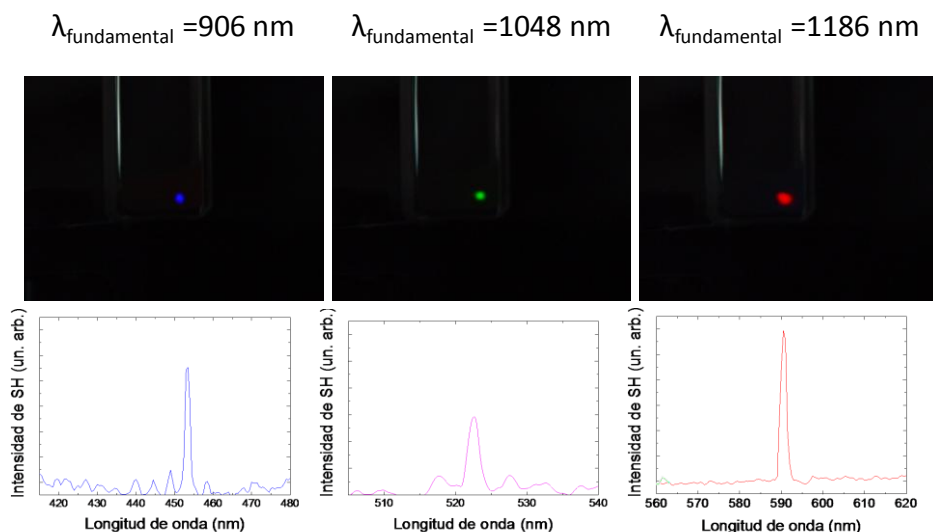


Figura 7.3. Generación de luz visible a partir de haces fundamentales infrarrojos en nanopartículas (40 nm) de SBN. Como ejemplo se muestran las imágenes ópticas y los espectros correspondientes a tres longitudes de onda fundamentales, que dan lugar a luz en todos los colores fundamentales del espectro visible (azul, verde y rojo). Dicho efecto se observó para cualquiera de las longitudes de onda utilizadas (comprendidas entre 800 nm y 1200 nm).

Este resultado demuestra la posibilidad de usar la generación de segundo armónico como medio de obtención de imágenes, más aún, si se tiene en cuenta que los microscopios ópticos de última generación están basadas en la utilización de potentes láseres infrarrojos.

En principio se espera que la reducción del tamaño de nanopartícula en materiales ferroeléctricos, tenga como consecuencia la disminución de la temperatura de transición. (Marques y col. 1999) Dado que el SBN presenta una temperatura de transición muy baja comparada con otros materiales ferroeléctricos, podría ocurrir que para un tamaño de partícula tan pequeño como 40 nm, los cristales se encontraran en fase paraeléctrica a temperatura ambiente. Debido a la simetría del cristal de SBN en fase paraeléctrica (centrosimétrica 4/mm m), todos los elementos de la matriz de coeficientes no lineales en esta fase se hacen idénticamente cero y consecuentemente no existiría generación de segundo armónico.

Sin embargo, el hecho de haber observado generación de segundo armónico es un fuerte indicador de que las nanopartículas de SBN se encuentran en fase ferroeléctrica a temperatura ambiente, dado que en la fase paraeléctrica no se observa respuesta no lineal en el material. (Romero y col. 2003) Esta afirmación está contrastada hasta el punto de que la identificación entre la fase ferroeléctrica y paraeléctrica del SBN suele llevarse a cabo basándose en la presencia o ausencia de generación de segundo armónico, debido a que hacerlo por medio de difracción de rayos X resulta extremadamente difícil. (Jamieson y col. 1968)

7.3. Efecto del tamaño de nanopartícula

Una vez demostrada la conversión de luz infrarroja en visible mediante nanopartículas de SBN, intentamos profundizar en el mecanismo de generación de segundo armónico. Para ello se procedió a comparar la eficiencia de generación de segundo armónico de partículas de SBN de distintos tamaños: las que ya se habían usado anteriormente, con un tamaño en torno a los 40 nm; una segunda muestra con un tamaño en torno a los 200 nm; y una tercera con un tamaño en torno a una micra. La señal de segundo armónico se obtuvo en esta ocasión con un láser de Nd:YAG pulsado (1060 nm), debido a la mayor estabilidad que presenta este láser frente al oscilador paramétrico usado en el experimento anterior.

En la Figura 7.4 están representadas las señales de segundo armónico obtenidas para cada una de las muestras anteriores. Se observa claramente que la intensidad disminuye sensiblemente con la reducción del tamaño de partícula, siendo la intensidad de segundo armónico 100 veces menor en la muestra de 40 nm que en la muestra de 1 μm .

Este comportamiento permite descartar el primer posible mecanismo de generación de segundo armónico inducido por las no linealidades de la superficie, como mecanismo dominante.

Como ya se comentó en el capítulo 2 de esta memoria de tesis, la generación de segundo armónico es un proceso que no ocurre en materiales que presentan centro de inversión de simetría. Como, claramente, la superficie de un medio carece de simetría de inversión, puede siempre producirse generación de segundo armónico en la superficie de cualquier material independientemente del grupo de simetría al que pertenezca. La intensidad y la distribución angular de esta señal dependerán de las características de la superficie, y de las impurezas presentes en la misma, por lo que este fenómeno suele usarse para análisis de superficies. (Terhune y col. 1962; Bloembergen y col. 1968; Vazquez y col. 1999; Boyd 2008)

La generación de segundo armónico en la superficie ocurre simultáneamente a la generación de segundo armónico en el volumen, siempre que la segunda sea posible. Al ser un proceso en general menos eficiente, puede despreciarse frente a los mecanismos en volumen que hemos considerado hasta ahora. Sin embargo, en sistemas que presentan una gran relación superficie/volumen (como pueden ser los sistemas cerámicos o de nanopartículas), este efecto puede tener importancia.

En sistemas de nanopartículas el efecto de la reducción del tamaño de partícula es el aumento de la relación superficie/volumen. Por ello, si el mecanismo principal de conversión de luz infrarroja en visible fuera la generación de segundo armónico en las superficies de las partículas, la reducción del tamaño se traduciría en un aumento de la eficiencia. Puesto que esto no es así podemos descartar que este sea el mecanismo dominante.

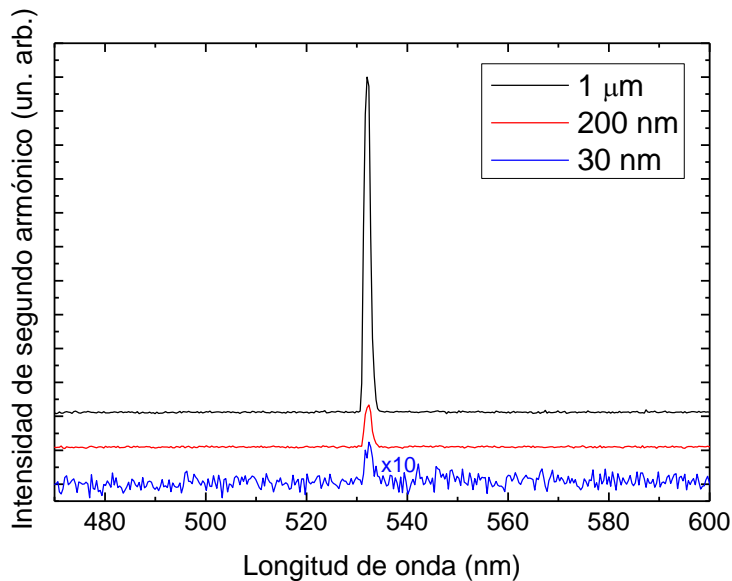


Figura 7.4. Señal de la señal de segundo armónico generada por partículas de SBN de distintos tamaños.

Así que para tratar de explicar la generación de segundo armónico hay que considerar que nuestras partículas se encuentran en fase ferroeléctrica, es decir, no lineal, y recurrir a la teoría general de generación de segundo armónico que se expuso en el capítulo 2.

Como ya se explicó en ese capítulo, existen dos mecanismos para conseguir generación eficiente de segundo armónico, basados los dos en el control del desfase entre la onda fundamental y la de segundo armónico: el ajuste de fases birrefringente y el cuasi ajuste de fase.

El ajuste de fases birrefringente no es posible en cristales de SBN debido a la pequeña birrefringencia que presenta este material (Woike, Granzow, y col. 2001) así que podemos descartarlo de entrada y asumir que la intensidad de segundo armónico tendrá un comportamiento oscilante con la distancia recorrida dentro de la nanopartícula, con un periodo de oscilación igual al doble de la longitud de coherencia.

Las características de nuestro sistema dificultan enormemente la aplicación de la teoría de generación de segundo armónico para realizar un análisis cuantitativo de los resultados que se muestran en la Figura 7.4, como vamos a ilustrar a continuación.

Las muestras de las que disponemos son muestras en polvo, formadas por monocristales de SBN en fase ferroeléctrica. Dado que el tamaño de cada nano-cristal es menor que el tamaño de los dominios ferroeléctricos que aparecen en los cristales de SBN (cuyo diámetro era de unas pocas micras), se puede considerar que cada nanocristal es monodominio, es decir, todo el volumen del cristal presenta el mismo sentido y dirección del vector polarización espontánea. Así pues, nuestra muestra estará formada por un conjunto de monocristales de SBN monodominio, orientados aleatoriamente, como se ha representado esquemáticamente en la Figura 7.2.

La eficiencia de segundo armónico dentro de un cristal depende fuertemente de la dirección con la que la luz se propague dentro del cristal, a través de dos parámetros: en primer lugar, el coeficiente no lineal efectivo al que estamos accediendo, y, en segundo lugar, el desfase entre las dos ondas. De cara a dar una primera explicación a nuestros resultados nosotros vamos a centrarnos en el segundo factor.

La existencia de una diferencia de fase entre las ondas fundamental y de segundo armónico hará que la intensidad de segundo armónico dependa de la distancia recorrida en el cristal (L) como: (Ecuación 2.8)

$$I_{2\omega}(L) \propto \sin^2\left(\frac{L}{l_c}\right)$$

Ecuación 7.1. Dependencia de la intensidad de segundo armónico con la longitud de coherencia

donde l_c es la longitud de coherencia. Así que, para cristales mucho mayores que la longitud de coherencia, la eficiencia de generación de segundo armónico dentro del cristal oscila con un periodo $2l_c$, y en promedio no se produce amplificación de la señal.

En el caso de los monocristales es posible calcular exactamente el valor de la longitud de coherencia conociendo el ángulo de incidencia de la luz respecto al eje óptico y, a partir de su valor, como varía la intensidad de segundo armónico dentro del cristal. Sin embargo, nuestro sistema está formado por nanocristales orientados aleatoriamente, lo que nos impide el cálculo exacto de la longitud de coherencia y, por tanto, de la dependencia de la intensidad con la longitud. Sin embargo sí que se puede hacer un estudio aproximado si se tiene en cuenta que el valor de l_c depende del desfase entre las dos ondas, o lo que es lo mismo, del valor del índice de refracción con que se propaga cada una.

Como ya se explicó en el capítulo 2 (apartado...) el valor del índice de refracción de un material, en una dirección arbitraria, está acotado por los valores de n_o y n_e . En consecuencia, el valor del desfase entre las dos ondas también lo estará. El caso teórico más favorable para el SBN, es decir, el caso en que la longitud de coherencia sea mayor, será aquel en el que la onda fundamental se propague con polarización ordinaria y la onda de segundo armónico con polarización extraordinaria, porque es el caso en el que los índices de refracción son lo más semejante posible (en esa situación los índices de refracción tienen los valores $n^o(1064 \text{ nm}) = 2,25$ y $n^e(532 \text{ nm}) = 2,32$). El caso más desfavorable sería aquel en el que los índices de refracción fueran lo más diferentes posible, es decir, cuando la onda fundamental se propague con polarización extraordinaria y la de segundo armónico con polarización ordinaria (en esa situación $n^e(1064 \text{ nm}) = 2,22$ y $n^o(532 \text{ nm}) = 2,36$).

En la Figura 7.5 se muestra la oscilación de la intensidad de segundo armónico generado calculada para los dos casos que hemos comentado, de mayor y menor desfase posibles. Como puede verse, el valor de la longitud de coherencia está comprendido entre 1,9 y 2,7 μm aproximadamente, es decir, es siempre mayor que el tamaño de nuestras partículas. Además puede observarse que en el rango de tamaños de nuestro interés, la intensidad de segundo armónico no es muy dependiente del desfase entre las ondas, lo que nos permite analizar nuestros resultados experimentales a partir de la teoría general de segundo armónico a pesar de la complejidad de nuestro sistema.

Así pues, la Ecuación 7.1 predice que para estos tamaños la eficiencia de generación de segundo armónico aumenta al aumentar el tamaño de la partícula, como se observa experimentalmente, de forma cuadrática. Esto implica que no hay efectos cooperativos de una nanopartícula a la siguiente, es decir, la intensidad de segundo armónico generada por una nanopartícula no se suma a la generada por las anteriores.

Los puntos que se muestran en la Figura 7.5, representan las intensidades de segundo armónico obtenidas con cada una de las muestras (extraídas de la Figura 7.4.). El relativo acuerdo obtenido entre estos puntos experimentales y la Ecuación 7.1 sugiere que, efectivamente, la radiación de segundo armónico observada se debe, en primera aproximación a una combinación de la dispersión que sufren el haz fundamental y el de segundo armónico y la no linealidad de las partículas de SBN.

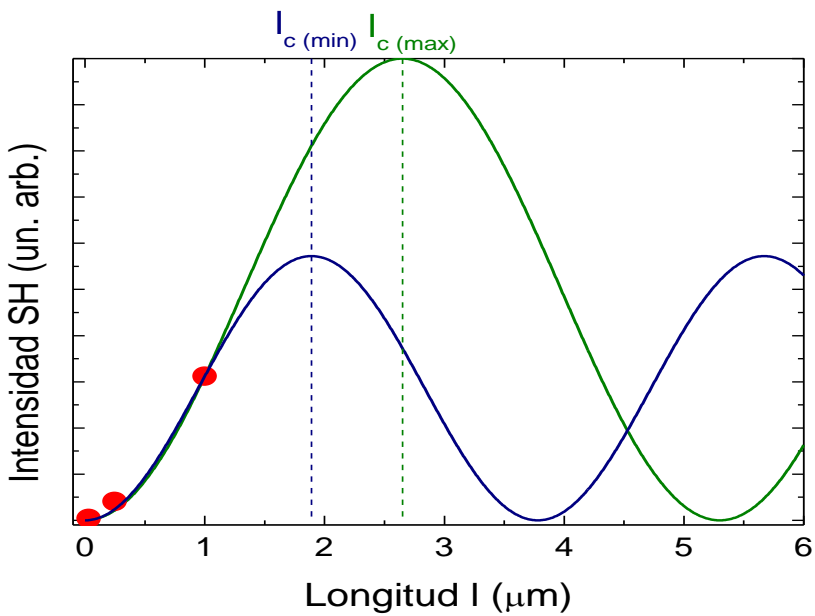


Figura 7.5. Intensidad de segundo armónico en función de la longitud de material según la Ecuación 7.1 para los casos de máximo y mínimo desfase discutidos en el texto (líneas) e intensidad de segundo armónico generada por nuestras nanopartículas de acuerdo con la Figura 7.4 (puntos rojos). La intensidad de segundo armónico teórica se ha normalizado al valor de la intensidad emitida por las partículas de $1 \mu\text{m}$ de diámetro.

7.4. Efecto de la presencia de otras fases

Durante la realización de nuestros experimentos se observó la aparición de daño óptico en algunas de las muestras, acompañado de una rápida disminución de la eficiencia de generación de armónico, acompañada de un ligero ennegrecimiento de la zona iluminada.

Este deterioro se relacionó con la composición de la muestra utilizada, dado que en las muestras de SBN nanocristalinas habíamos observado frecuentemente la aparición de dos fases cristalinas: la fase deseada de niobato de estroncio y bario, junto a una segunda fase espuria de niobato de estroncio.

Para cuantificar el efecto de la composición se procedió a medir la intensidad del haz de segundo armónico generado por distintas muestras, con distinta proporción de fase espuria, en función del tiempo (o lo que es lo mismo, de la acumulación de pulsos láser recibidos por la muestra). Para ello se usó el mismo láser de Nd^{3+} :YAG pulsado que en el apartado 7.3.

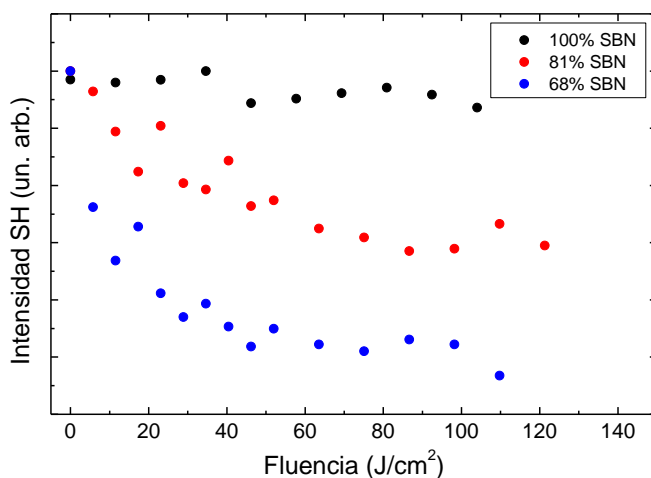


Figura 7.6. Evolución de la intensidad de segundo armónico en función de la fluencia del láser.

En la Figura 7.6 se muestra la evolución de la intensidad de la luz visible generada en función de la fluencia, es decir, de la energía recibida por unidad de área, calculada a partir del número de pulsos láser recibidos por la muestra y teniendo en cuenta el área de nuestro haz ($\sim 4 \text{ mm}^2$), la energía, y la frecuencia de repetición del láser (3 Hz).

Puede verse claramente la relación de la aparición de daño con la composición de la muestra. De las tres muestras comparadas, la eficiencia de generación de segundo armónico sólo permanece constante en la muestra que presenta únicamente la fase de SBN. En las dos que presentan la fase espuria de niobato de estroncio, la acumulación de pulsos provoca el deterioro de la muestra y la consiguiente disminución de intensidad de segundo armónico, siendo este efecto mayor, cuanto mayor es la proporción de fase secundaria.

La aparición de este efecto se puede explicar dado que la interfase entre dos fases distintas puede dar lugar a distorsiones en el haz que reduzcan la eficiencia. Además, el ennegrecimiento observado parece indicar que en esta interfase se ha producido de alguna manera daño térmico, probablemente como consecuencia de la formación de defectos. Sin embargo, una explicación definitiva de este fenómeno queda abierta a posteriores experimentos.

Este resultado pone de relevancia la importancia de la calidad y la pureza de las muestras, en el desarrollo de sistemas estables (y consecuentemente útiles) para la generación de frecuencias visibles a partir de infrarrojos.

7.5. Comparación con otros niobatos

Después del análisis de los nanocristales de SBN como convertidores de frecuencias infrarrojas en visibles por medio de procesos generación de segundo armónico, se procedió a comparar este sistema con otros similares.

Para ello se sintetizaron nanocristales de otros niobatos no lineales: niobato de litio, LiNbO_3 ; niobato de potasio, KNbO_3 ; y niobato de sodio, NaNbO_3 ; y se comparó su eficiencia de generación de segundo armónico con la del SBN. Algunas propiedades de estos materiales están resumidas en la Tabla 7.1.

Tanto el niobato de litio como el de potasio son materiales ampliamente conocidos y utilizados en su configuración en volumen por sus excelentes propiedades no lineales.

	Simetría/ grupo puntual	Coef. no lineales [1064 nm] ($\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$)	Índices de re- fracción [1064 nm]	Temperatura de Curie ($^{\circ}\text{C}$)
$\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}(\text{NbO}_3)_2$	Tetragonal/ P4bm	$d_{31}\approx 5$ $d_{33}\approx 10$	$n_e\approx 2.22$ $n_o\approx 2.25$	80
LiNbO_3	Hexagonal R3c/ 3m	$d_{33}\approx 34.4$ $d_{31}\approx d_{15}\approx 5.95$ $d_{22}\approx 3.07$	$n_e\approx 2.156$ $n_o\approx 2.232$	1140
KNbO_3	Ortorrómica/ mm2	$d_{31}\approx 15.8$ $d_{32}\approx 18.3$	$n_x(n_c)\approx 2.1194$ $n_y(n_a)\approx 2.2195$ $n_z(n_b)\approx 2.2576$	200
NaNbO_3	¿?	¿?	¿?	¿?

Tabla 7.1. Comparación de las propiedades de los niobatos no lineales usados en este experimento.

En la Figura 7.7 se muestra el espectro de segundo armónico obtenido con las distintas muestras nanocrystalinas. La máxima eficiencia se obtiene con la muestra de KNbO_3 que es la que tiene un mayor tamaño de partícula, 90 nm. De las muestras con tamaño comparable, en torno a 40-50 nm, el material que presenta mayor eficiencia es el LiNbO_3 siendo mucho mayor que la del SBN.

Esto es justificable si se observan los parámetros de la Tabla 7.1. ya que tanto el niobato de litio como el de potasio presentan mayores coeficientes no lineales que el SBN.

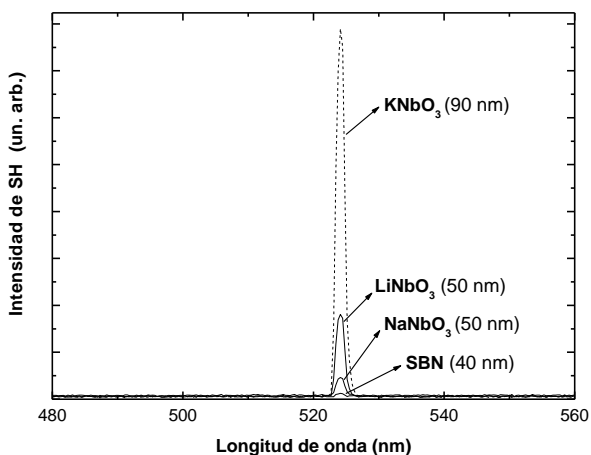


Figura 7.7. Espectro de la radiación de segundo armónico generada por cristales de distintos niobatos, a partir de un haz fundamental de 1060 nm, en las mismas condiciones experimentales.

Los resultados obtenidos sugieren que tanto el niobato de litio como el de potasio son candidatos prometedores para la toma de imágenes ópticas, basándose en la generación de luz visible a partir del doblado de frecuencias infrarrojas. En cualquier caso, los resultados aquí presentados, tanto para el SBN como para los otros niobatos, abren la alternativa de utilizar nanopartículas no lineales para la toma de imágenes de alta sensibilidad bajo iluminación infrarroja.

7.6. Conclusiones

- Se ha demostrado generación de luz visible a partir de radiación infrarroja, mediante procesos de segundo armónico, en nano partículas ferroeléctricas de SBN.
- Variando la longitud de la onda fundamental infrarroja entre 400 y 1200 nm se ha generado radiación cubriendo todo el rango visible.
- Estudiando la variación de la eficiencia con el tamaño de partícula, se ha determinado que la generación de segundo armónico en las nanopartículas está asociada a la no linealidad del material y no a efectos de superficie
- Se ha puesto de relevancia la importancia de la calidad y la pureza de las muestras, en el desarrollo de sistemas estables (y consecuentemente útiles) para la generación de frecuencias visibles a partir de infrarrojas.
- Se ha comparado la eficiencia de las nanopartículas de SBN como convertor de frecuencias infrarrojas a visibles con la de nanopartículas de otros niobatos no lineales. El niobato de litio y el niobato de potasio parecen ser los candidatos más apropiados para la obtención de imágenes ópticas a partir de generación de segundo armónico.

8. Conclusiones/ Conclusions

In this chapter the main results obtained in this thesis are summarized:

Regarding the samples preparation and crystal growth of SBN:

- (1) Yb^{3+} doped SBN monocrystals with laser quality have been obtained for first time, by using a Czochralski furnace specially adapted to the SBN features.
- (2) SBN nanoparticles with a size below 40 nm have been synthesized by using the Pechini method, a high temperature solution method.

Regarding the temperature evolution of the luminescence of Nd^{3+} and Yb^{3+} ions in the SBN matrix:

- (3) Anomalies were observed in the luminescence of ions Yb^{3+} and Nd^{3+} at low temperature, while the excitation of luminescence is performed through the absorption band but not when it is done resonant to the energy levels of ions. This anomaly has been attributed to the existence of a change in the long-range order of the SBN network, which does not affect the local environment of dopant ions.

As for the laser action in the $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ and $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ systems:

- (4) Laser action in $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$ was obtained for the first time. We have studied the laser action in the ferroelectric phase, paraelectric and during the phase transition.
- (5) The depression observed in the laser gain of $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ during the phase transition has been interpreted. It has been shown that this depression is caused by inhomogeneous distributions of refractive index as shown in the crystal induced by pumping beam damage and thermo-optic electro-optics.
- (6) It has been shown that the distribution of ferroelectric domains exists spontaneously in SBN crystals helps to compensate the optical distortions that appear in the crystal during the phase transition.

Regarding the second harmonic generation in nanoparticles:

- (7) Generation of visible light from infrared radiation has been shown for first time first radiation by second harmonic processes in ferroelectric nanoparticles of SBN.
- (8) The efficiency of SBN nanoparticles as visible to infrared frequency converters has been compared with nanoparticles of other nonlinear niobates. Lithium niobate and potassium niobate seem to be appropriate candidates for optical imaging based on second harmonic generation.

8.1. Conclusiones

En este capítulo se resumen los resultados principales obtenidos en esta tesis:

En cuanto al crecimiento y preparación de muestras de SBN:

- (1) Se han crecido por primera vez monocristales de SBN dopados con Yb^{3+} con calidad láser por el método de Czochralski, mediante la utilización de un horno especialmente adaptado a las características del SBN.
- (2) Han conseguido sintetizarse nanopartículas de SBN con un tamaño inferior a 40 nm mediante un método de disolución a alta temperatura, el método de Pechini.

En cuanto a la evolución con la temperatura de la luminiscencia de los iones Nd^{3+} e Yb^{3+} en la matriz de SBN:

- (3) Se han observado anomalías en la luminiscencia de los iones Yb^{3+} y Nd^{3+} a baja temperatura, cuando la excitación de la luminiscencia se realiza a través de la banda de absorción pero no cuando se realiza de forma resonante a los niveles energéticos de los iones. Dicha anomalía se ha atribuido a la existencia de un cambio en el orden a largo alcance de la red de SBN, que no afecta al entorno local de los iones dopantes.

En cuanto a la acción láser en los sistemas $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ e $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$:

- (4) Se ha obtenido por primera vez acción láser en $\text{Yb}^{3+}:\text{SBN}$. Se ha estudiado dicha acción láser en las fases ferroeléctrica, paraeléctrica y durante la transición de fase entre ambas.
- (5) Se ha interpretado la depresión que se observa en la ganancia láser del $\text{Nd}^{3+}:\text{SBN}$ durante la transición de fase. Se ha demostrado que dicha depresión es provocada por las distribuciones inhomogéneas de índice de refracción que aparecen en el cristal inducidas por el haz de bombeo mediante daño termo-óptico y electro-óptico.

- (6) Se ha demostrado que la distribución de dominios ferroeléctricos que existe de forma espontánea en los cristales de SBN contribuye a compensar las distorsiones ópticas que aparecen en el cristal frente a la transición de fase.

En cuanto a la generación de segundo armónico por nanopartículas:

- (7) Se ha demostrado por primera vez generación de luz visible a partir de radiación infrarroja, mediante procesos de segundo armónico, en nanopartículas ferroeléctricas de SBN.
- (8) Se ha comparado la eficiencia de las nanopartículas de SBN como convertidor de frecuencias infrarrojas a visibles con la de nanopartículas de otros niobatos no lineales. El niobato de litio y el niobato de potasio parecen ser los candidatos más apropiados para la obtención de imágenes ópticas a partir de generación de segundo armónico.

9. Apéndice: Cálculo de secciones eficaces de emisión

9.1. Cálculo de la sección eficaz del Nd en SBN

9.1.1. Teoría de Judd-Ofelt

La influencia de la red sobre el ion puede describirse por medio de un análisis de las intensidades de absorción, a través de los parámetros de Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$). El análisis de Judd-Ofelt, que se ha mostrado especialmente efectivo para el ion Nd^{3+} en numerosas matrices, permite determinar algunas propiedades ópticas de interés láser, como son las probabilidades de transición radiativa entre distintos multipletes de la configuración fundamental, los coeficientes de distribución de las emisiones y la sección eficaz integrada de emisión estimulada.

El análisis de Judd-Ofelt permite determinar las intensidades de línea para transiciones dipolares eléctricas forzadas, S_{DE} , entre dos estados J y J' pertenecientes a la configuración fundamental $4f^n$. Para ello se parte de tres aproximaciones básicas:

- Las configuraciones excitadas $4f^{n-1}5d, 4f^{n-1}ng, \dots$ están degeneradas. En general, estas configuraciones están desdobladas, pero la complejidad de las configuraciones valida la aproximación.
- La diferencia de energía entre cada uno de los estados del sistema $|\alpha J\rangle$ y las configuraciones excitadas es igual. Esta aproximación es tanto más válida cuanto mayor sea la energía de la configuración excitada.
- Todos los niveles Stark del estado fundamental están igualmente poblados (aproximadamente válida a temperatura ambiente, ver más adelante).

Bajo estas aproximaciones, la intensidad de línea $S_{DE}(J \rightarrow J')$ se puede expresar en función de los tres parámetros (o coeficientes) de Judd-Ofelt, Ω_2, Ω_4 y Ω_6 , y de los elementos reducidos de matriz de los operadores tensoriales $U^{(t)}$ de rango t para el ion libre, mediante la expresión:

$$S_{DE}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle \alpha J || U^{(t)} || \alpha J' \rangle|^2 = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t U_t^2$$

Ecuación 9.1. Intensidad de línea en función de los parámetros de Judd-Ofelt.

Los coeficientes de Judd-Ofelt son dependientes del sistema ion-matriz, mientras que los elementos de matriz son prácticamente independientes de la matriz en la que se encuentre el ion. Los elementos de matriz del operador $U^{(t)}$ para el ion libre se pueden encontrar en la literatura (Carnall y col. 1968; Weber y Varitimos 1971; Crosswhite y col. 1976). Las reglas de selección que resultan de la teoría de Judd-Ofelt para las transiciones dipolares eléctricas entre estados de la configuración $4f^3$ son (Henderson y Imbusch 1989):

$$|\Delta J| \leq 6; \quad |\Delta L| \leq 6; \quad \Delta S = 0^7$$

Ecuación 9.2. Reglas de selección

Conociendo la concentración de iones Nd^{3+} en el cristal (ρ), se puede determinar de forma experimental la intensidad de línea para transiciones dipolares eléctricas. Para ello se emplea la siguiente expresión (Lomheim y DeShazer 1978), que adapta al caso de un cristal anisótropo (como es el SBN) la teoría originalmente desarrollada para un material isótropo:

$$S_{DE}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3 \rho \bar{\lambda} e^2} \cdot \frac{\Gamma_\pi + 2\Gamma_\sigma}{\chi_\pi + 2\chi_\sigma}$$

Ecuación 9.3. Intensidad de línea para transiciones dipolares eléctricas.

siendo $\bar{\lambda}$ la longitud de onda media de la transición entre los multipletes $J \rightarrow J'$, $(2J+1)$ la multiplicidad del estado origen de la transición, $\Gamma_{\sigma,\pi}$ las absorciones integradas en toda la banda correspondiente a la transición y $\chi_{\sigma,\pi} = (n_{\sigma,\pi}^2 + 2)^2 / 9n_{\sigma,\pi}$ la corrección de Lorentz al campo local mediante el índice de refracción del medio $n_{\sigma,\pi}$ a la longitud de onda anterior. La polarización σ es la polarización ordinaria, (el campo eléctrico, E , de la onda es perpendicular al eje óptico del cristal), mientras que π es la polarización extraordinaria (E es paralelo al eje óptico).

⁷ Excepto si $J=0$ ó $J'=0$, en cuyo caso $|\Delta J|=2,4,6$

Midiendo las absorciones polarizadas a temperatura ambiente desde el multiplete fundamental, y conociendo la concentración de impurezas en el cristal, se pueden obtener valores experimentales de la intensidad de línea para las transiciones dipolares eléctricas forzadas desde el estado fundamental. Sólo las transiciones entre el estado fundamental y el multiplete $^4I_{11/2}$ son en parte de naturaleza dipolar magnética (Guyot y Moncorge 1993), por lo que no deben utilizarse en el cálculo.

Comparando los valores experimentales de la intensidad de línea, dada por la Ecuación 9.3, con los obtenidos a partir de la teoría, Ecuación 9.1, se pueden ajustar los valores de los parámetros de Judd-Ofelt siguiendo algún criterio, como máxima verosimilitud o mínimos cuadrados.

La suposición principal de equipoblación de todos los niveles Stark del multiplete del que parte la transición (el multiplete fundamental) sólo se cumple parcialmente. En el caso de los electrones en los distintos niveles energéticos se aplica la estadística de Maxwell-Boltzman, por lo que la ocupación dependerá de la temperatura. A temperatura ambiente, el factor $K_B T = 2,58 \cdot 10^{-2}$ eV (208 cm^{-1}), mientras que la separación en energías entre el estado fundamental y el estado más excitado perteneciente al multiplete $^4I_{9/2}$ es de aproximadamente $700 \cdot 10^{-2}$ eV (500 cm^{-1}), aunque depende ligeramente de la matriz. Esta energía es 2.6 veces superior al factor $K_B T$ a temperatura ambiente, resultando el nivel más excitado con una población de 7% respecto al estado fundamental.

Si la simetría es lo bastante baja, todos los estados Stark del nivel fundamental ($J=9/2$) tienen idéntica degeneración ($g=2$) tras la perturbación producida por el término de campo cristalino (H_{CC}), por lo que su población dependerá únicamente del factor térmico de probabilidad de ocupación de Boltzman. (Siegmán 1986; Koechner 1999) En nuestro caso está claro que no se satisface plenamente la condición de equipoblación a temperatura ambiente, pero resulta suficiente. El éxito de la aplicación de la teoría en otros sistemas (en circunstancias similares a las nuestras) justifica su utilización.

Determinación de parámetros láser

La principal ventaja de la teoría de Judd-Ofelt es que, una vez que los parámetros Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 han sido determinados, las probabilidades de transición radiativa, $A_{JJ'}$, entre cualesquiera par de estados J y J' pueden ser estimadas (incluso aquellas que no involucran al nivel fundamental). La probabilidad de transición radiativa desde el estado J al estado J' puede ser calculada empleando únicamente los parámetros de Judd-Ofelt calculados para nuestra combinación ion-matriz y los elementos de matriz reducidos $U^{(t)}$ mediante la expresión (Judd 1962; Ofelt 1962) :

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\bar{\lambda}^3} \cdot \left(\frac{2}{3} n_{\sigma}^2 \chi_{\sigma} + \frac{1}{3} n_{\pi}^2 \chi_{\pi} \right) \sum_{t=2,4,6} \Omega_t U_t^2$$

Ecuación 9.4. Probabilidad de transición radiativa.

donde todas las cantidades tienen el significado visto anteriormente.

A partir de esta cantidad se pueden conocer además los factores de distribución de las emisiones desde el nivel J , $\beta_{JJ'}$, y la vida media radiativa del mismo, τ_r ,

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum A_{JJ''}}$$

Ecuación 9.5. Factores de distribución de las emisiones del nivel J.

$$\tau_r = \frac{1}{\sum A_{JJ''}}$$

Ecuación 9.6. Vida media radiativa del nivel J.

La sección eficaz polarizada de emisión estimulada, σ_{ee}^p , puede ser estimada a partir del espectro de emisión polarizada, de la vida media radiativa, y de los factores de distribución de las emisiones, mediante la expresión (Aull y Jenssen 1982; Fan y col. 1986; Guyot y Moncorge 1993):

$$\sigma_{ee}^p(\lambda) = \frac{3\lambda^5 \beta_{JJ'} I^p(\lambda)}{8\pi n_p^2 c \tau_r \int \lambda (2I^\sigma(\lambda) + 2I^\pi(\lambda)) d\lambda}$$

Ecuación 9.7.

donde λ es la longitud de onda, n_p el índice de refracción de la matriz láser, c la velocidad de la luz en el vacío e $I^p(\lambda)$ la intensidad de emisión para un estado de polarización p determinado (σ o π) a la longitud de onda λ . (Singh y col. 1974; Aull y Jenssen 1982)

9.1.2. Parámetros de Judd-Ofelt del SBN61

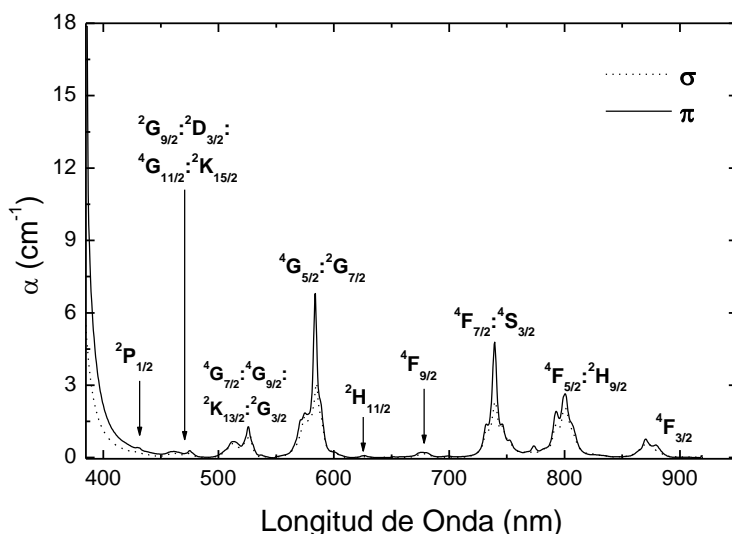


Figura 9.1. Espectro de absorción a temperatura ambiente del Nd^{3+} en SBN.

A partir de los espectros de absorción polarizada a temperatura ambiente mostrados en la Figura 9.1 hemos llevado a cabo la determinación de los parámetros de Judd-Ofelt del Nd^{3+} en SBN61.

Conocidas la concentración (en iones/ cm^3) de Nd^{3+} del cristal, y partiendo de los espectros de absorción polarizada a temperatura ambiente de cada cristal, podemos calcular los parámetros de Judd-Ofelt del ion Nd^{3+} en el SBN.

A partir de los espectros de absorción se calculan las áreas $\int \alpha(\lambda) d\lambda$ asociadas a la absorción hasta cada estado excitado. Los valores de estas integrales se muestran en la tabla 3.6. En la misma tabla se muestran los valores de los índices de refracción empleados en los cálculos (encontrados en la literatura para el SBN61) y la longitud de onda central de cada transición, $\bar{\lambda}$.

Estado final	$\int_o \alpha(\lambda) d\lambda$ (cm ⁻¹ ·nm)	$\int_\pi \alpha(\lambda) d\lambda$ (cm ⁻¹ ·nm)	$\bar{\lambda}$ (nm)	n_π	n_σ	U_2^2	U_4^2	U_6^2
⁴ F _{3/2}	4,284	6,276	873	2,240	2,266	0	0,2283	0,0554
⁴ F _{5/2} : ² H _{9/2}	19,759	25,843	800	2,248	2,276	0,0101	0,2419	0,5178
⁴ F _{7/2} : ⁴ S _{3/2}	18,625	25,094	740	2,258	2,286	0,0011	0,0431	0,6619
⁴ F _{9/2}	1,255	1,552	679	2,269	2,298	0,0009	0,0092	0,0406
² G _{7/2} : ⁴ G _{5/2}	23,630	35,591	586	2,298	2,329	0,9682	0,5846	0,0620
⁴ G _{7/2} : ² G _{9/2} : ² K _{13/2}	10,236	12,085	527	2,326	2,360	0,0711	0,2295	0,1279

Tabla 9.1. Valores de las integrales de banda en SBN61 y elementos de matriz utilizados.

A partir de la absorción a temperatura ambiente se dispone de varias medidas experimentales de la intensidad de línea, S_{exp}^i , para el ajuste de los tres parámetros de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 y Ω_6 , que están relacionados con estas intensidades mediante (Judd 1962):

$$S_{teor}^i = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t U_{ti}^2$$

Ecuación 9.8.

donde U_{ii}^2 son los elementos de matriz asociados a cada transición. Estos elementos están listados en la Tabla 9.1. (Carnall y col. 1968).

El estimador de máxima verosimilitud que hemos empleado para calcular los parámetros de Judd-Ofelt, suponiendo una distribución Gaussiana en la muestra experimental de los parámetros a ajustar (es decir, errores aleatorios), se obtiene haciendo mínima la suma de los cuadrados de las desviaciones $S_{\text{exp}}^i - S_{\text{teor}}^i$. Llamando entonces, por simplicidad, $S_{\text{exp}} = (S_{\text{exp}}^1 \dots S_{\text{exp}}^n)$, $S_{\text{teor}} = (S_{\text{teor}}^1 \dots S_{\text{teor}}^n)$, $U_t^2 = (U_{t1}^2 \dots U_{tm}^2)$ (donde $i = 1, \dots, n$ son los estados finales) y $T = S_{\text{exp}} - S_{\text{teor}}$, se debe cumplir:

$$|S_{\text{exp}} - S_{\text{teor}}|^2 = T \cdot T = \text{mínimo}$$

Ecuación 9.9.

Como el vector T es función de los coeficientes de Judd-Ofelt, la condición de mínimo en T obliga a:

$$2 \cdot T \cdot \frac{\partial T}{\partial \Omega_t} \bigg|_{\Omega_t} = 0 \quad \forall t$$

Ecuación 9.10

condición que se obtiene haciendo:

$$S_{\text{exp}} \cdot U_t^2 = \Omega_{t'} \cdot U_{t'}^2 \cdot U_t^2 \quad \forall t$$

Ecuación 9.11

que representa un sistema de tres ecuaciones lineales compatible y determinado, donde se ha adoptado el convenio de Einstein de suma de índices repetidos.

Resolviendo el sistema de ecuaciones para cada una de las muestras se obtienen los valores de los parámetros de Judd-Ofelt para cada cristal. Los resultados obtenidos, que se muestran en la tabla 3.8.

Muestra	$\Omega_2 (\cdot 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (\cdot 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (\cdot 10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Delta S (\cdot 10^{-20} \text{ cm}^2)$
SBN61	1.33	1.51	2.02	0.2

Tabla 9.2. Parámetros de Judd-Ofelt obtenidos

Como se puede ver en la tabla 3.8, los valores de los coeficientes de Judd-Ofelt son muy similares en todas nuestras muestras de Nd:SBN, tal como cabría esperar. Las pequeñas diferencias encontradas parecen debidas a pequeñas indeterminaciones en las áreas de absorción y en las concentraciones de Nd más que a diferencias causadas por cambios en la red cristalina.

La dispersión estadística obtenida en los parámetros ajustados a partir de la muestra experimental es grande, siendo razonable una estimación de la incertidumbre de la medida en términos puramente estadísticos. Dicha incertidumbre se expresa habitualmente mediante la cantidad:

$$\Delta S = \sqrt{\frac{\sum (S_{teor} - S_{exp})^2}{b - p}}$$

Ecuación 9.12.

donde $b = 6$ es el número de bandas empleadas en el ajuste y $p = 3$ es el número de parámetros ajustados. Los valores encontrados para cada una de las muestras se muestran en la tabla 3.8. Dado que los elementos de matriz U_{ii}^2 son, como mucho, del orden de la unidad, se puede aceptar aproximadamente esta cantidad como la estimación de la incertidumbre en los parámetros de Judd-Ofelt. El orden de la incertidumbre es el que se obtiene típicamente en los cálculos de ajustes de parámetros de las tierras raras. (Capmany y col. 1993; Jaque y col. 1998)

9.2. Cálculo de la sección eficaz de emisión del Yb:SBN

La sección eficaz de emisión estimulada (σ_{em}), es un parámetro fundamental para la caracterización de un material láser ya que describe la capacidad de un material de emitir luz de manera estimulada a una determinada longitud de onda. En el caso particular del ión Yb^{3+} , al tener sólo dos estados, no puede aplicarse la teoría de Judd-Ofelt, como en el resto de iones de tierras raras, no obstante, existen dos métodos alternativos y a su vez complementarios para determinar la σ_{em} en sistemas de dos niveles: el método de reciprocidad o de McCumber, y el método de Fütchtbauer-Ladenburg (F-L). En el desarrollo de estos métodos se supondrá una eficiencia cuántica del 100%.

9.2.1. Método de reciprocidad o de McCumber

Este método sirve para determinar la sección eficaz de emisión a temperatura ambiente a partir de la sección eficaz de absorción. Supongamos un sistema de dos niveles electrónicos, cada uno de ellos desdoblado por efecto del campo cristalino. Llamaremos E a la separación en energía de los subniveles Stark inferiores de cada multiplete; E_j la energía de un nivel Stark desde E , $g_{i(j)}$ la degeneración del nivel Stark (i para el fundamental y j para el excitado), σ_{ij} la sección eficaz atómica de una transición entre dos niveles Stark de distintos multipletes, Z_{ij} las funciones de partición, y ν la frecuencia de la radiación emitida o absorbida. Basándonos en una distribución de población de Maxwell-Boltzmann de cada estado, la sección eficaz de emisión vendrá dada por:

$$\sigma_{ee}(\nu) = \sum_{i,j} g_i g_j \left[\frac{e^{-\frac{E_j}{k_B T}}}{Z_j} \right] \sigma_{ij}(\nu)$$

Ecuación 9.13.

donde el término entre corchetes corresponde al factor de población de Maxwell-Boltzmann en equilibrio térmico.

De la misma forma, la sección eficaz de absorción viene definida por:

$$\sigma_{abs}(\nu) = \sum_{i,j} g_i g_j \left[\frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z_i} \right] \sigma_{ij}(\nu)$$

Ecuación 9.14

Dividiendo una por otra y teniendo en cuenta que la sección eficaz de absorción y emisión estimulada son iguales entre dos únicos niveles $\sigma_{ij}(\nu) = \sigma_{ji}(\nu)$, y que $E_j - E_i = h\nu - E$ se obtiene:

$$\sigma_{ee}(\nu) = \sigma_{abs}(\nu) \frac{Z_i}{Z_j} \sum_{i,j} e^{-\frac{(E_j - E_i)}{k_B T}}$$

Ecuación 9.15.

La principal ventaja de este método es que proporciona información del espectro de emisión sin necesidad de medirlo, simplemente conociendo el valor de la sección eficaz de absorción, pero también presenta importantes inconvenientes, ya que al multiplicar la sección eficaz de absorción por un factor exponencial, cualquier ruido en el espectro de absorción, puede falsear enormemente el espectro de emisión, especialmente a longitudes de onda largas, que es precisamente la región que nos interesa. Además, si existen réplicas vibrónicas importantes, este método puede no funcionar bien ya que la interacción electrón-fonón puede hacer que la distribución de poblaciones dentro de un mismo multiplete no obedezca la ley de Maxwell-Boltzmann. (Aull y Jenssen 1982)

Así pues, este método sólo es apropiado cerca de la transición $^2F_{5/2}(0) \leftrightarrow ^2F_{7/2}(0)$, donde la absorción es bastante intensa.

9.2.2. Método de Füchtbauer-Ladenburg (F-L)

El método de Füchtbauer-Ladenburg (F-L) es una generalización de la teoría fenomenológica de Einstein para estados desdoblados. Como la sección eficaz de emisión estimulada $\sigma_{em}(\nu)$ es proporcional al coeficiente B de Einstein, (probabilidad de transición estimulada), es posible estimar su valor a través de las emisiones espontáneas y las absorciones:

$$\sigma_{ji}(\nu) = \frac{g_i}{g_j} \sigma_{ij}(\nu) = \frac{\lambda^2}{8\pi n^2} A_{ji} g_{ji}(\nu)$$

Ecuación 9.16.

donde σ_{ji} y σ_{ij} son las secciones eficaces de emisión y absorción estimulada, $g_{i(j)}$ son las degeneraciones de los niveles i y j respectivamente, $g_{ji}(\nu)$ la intensidad de línea normalizada, A_{ji} es la probabilidad de emisión espontánea y n es el índice de refracción del medio. La intensidad espectral vendrá dada por:

$$I_{ij}(\nu)d\nu = GN_j A_{ij} g_{ij}(\nu) h\nu d\nu$$

Ecuación 9.17

donde N_j es la densidad de población del nivel j y G es la fracción de luminiscencia recogida por el equipo experimental. Despejando $A_{ij}g_{ij}(\nu)h\nu$ en (5.6) e introduciéndolo en (5.7) tenemos,

$$I_{ij}(\nu)d\nu = GN_j \frac{8\pi n^2 h}{c^2} \nu^3 \sigma_{ij}(\nu) d\nu$$

Ecuación 9.18

Dividiendo a ambos lados de (5.7) por $h\nu$, integrando para todas las longitudes de onda, y teniendo en cuenta que

$$\int \sum_{i,j} \frac{I_{ij}(\nu)}{h\nu} d\nu = \frac{GN}{\tau}$$

Ecuación 9.19

llegamos a que la sección eficaz de emisión estimulada es:

$$\sigma_{ij}(\nu) = \frac{c^2}{8\pi n^2} \frac{1}{\tau \int I(\nu) \nu^2 d\nu} I_{ij}(\nu)$$

Ecuación 9.20

donde habría que incluir el factor de corrección debido a la eficiencia cuántica.

Si rescribimos la expresión (5.10) en función de la longitud de onda,

$$\sigma(\nu) = \frac{1}{8\pi n^2 c} \frac{\lambda^5}{\tau \int I(\lambda) \lambda d\lambda} I(\lambda)$$

Ecuación 9.21

Para el caso de un material uniáxico, (como es SBN) hay que usar una expresión modificada para tener en cuenta que la emisión es polarizada:

$$\sigma(\nu) = \frac{1}{8\pi n^2 c} \frac{\lambda^5}{\tau \int \left(\frac{2}{3} I^\sigma(\lambda) + \frac{1}{3} I^\pi(\lambda) \right) \lambda d\lambda} I^{\sigma,\pi}(\lambda)$$

Ecuación 9.22

donde $\sigma(\lambda)^{\sigma,\pi}$ corresponde a la sección eficaz de emisión estimulada para cada una de las polarizaciones, $I(\lambda)^{\sigma,\pi}$ es la intensidad del espectro de fluorescencia en función de la polarización, n es el índice de refracción del material, c , la velocidad de la luz en el vacío, τ el valor de la vida media radiativa y λ la longitud de onda de emisión.

Este método presenta el inconveniente de que, al partir de los espectros de emisión, puede falsear la forma espectral de la sección eficaz de emisión debido a procesos de reabsorción de la intensidad emitida, especialmente cerca de la transición $0 \rightarrow 0$, por lo que se complementa con el método de reciprocidad a longitudes de onda largas. En particular, el método de F-L no es válido para regiones próximas a la transición fundamental pero funciona adecuadamente a longitudes de onda largas. Por tanto, este método y el de reciprocidad pueden usarse de manera complementaria para reproducir adecuadamente la dependencia espectral de la sección eficaz de emisión estimulada.

Referencias

- Andresen, A; Bahar, AN; Conradi, D; Oprea, II; Pankrath, R; Voelker, U; Betzler, K; Wohlecke, M; Caldino, U; Martin, E; Jaque, D y Sole, JG. "Spectroscopy of Eu^{3+} ions in congruent strontium barium niobate crystals." *Physical Review B* **77**(21). (2008)
- Armstrong, JA; Bloembergen, N; Ducuing, J y S., PP. "Interactions between light waves in a nonlinear dielectric." *Physical Review* **127**: 1918. (1962)
- Aull, BF y Jenssen, HP. "Vibronic interactions in Nd-YAG resulting in nonreciprocity of absorption and stimulated-emission cross-sections." *Ieee Journal of Quantum Electronics* **18**(5): 925. (1982)
- Balagurov, AM; Prokert, F y Savenko, BN. "Phase-transition effects in the incommensurate modulated single-crystal of $\text{Sr}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{Nb}_2\text{O}_6$." *Physica Status Solidi a-Applied Research* **103**(1): 131. (1987)
- Balda, R; Fernández, J; Lacha, LM; Arriandiaga, MA y Fernández-Navarro, JM. "Energy transfer studies in Eu^{3+} -doped lead-niobium-germanate glasses." *Optical Materials* **27**(11): 1776. (2005)
- Ballman, AA y Brown, H. "The growth and properties of strontium barium metaniobate, $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$, a tungsten bronze ferroelectric." *Journal of Crystal Growth* **1**(5): 311. (1967)
- Batalioto, F; de Sousa, DF; Bell, MJV; Lebullenger, R; Hernandes, AC y Nunes, LAO. "Optical measurements of $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped fluorindogallate glasses". *4th Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials*, Ouro Preto, Brazil, Elsevier Science Bv. (1999)

- Bhalla, AS; Guo, R; Cross, LE; Burns, G; Dacol, FH y Neurgaonkar, RR. "Measurements of Strain and the Optical Indexes in the Ferroelectric $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ - Polarization Effects." *Physical Review B* **36**(4): 2030. (1987)
- Bloembergen, N; Chang, RK; Jha, SS y Lee, CH. "Optical second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry." *Physical review* **174**(3): 813. (1968)
- Bogodaev, NV; Ivleva, LI; Polozkov, NM y Lykov, PA. "Observation of amplitude gratings in nonpoled strontium barium niobate crystals." *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **15**(7): 2169. (1998)
- Boniort, JY; Brehm, C; Desplanches, G; Barraud, JY y Margotin, P. "Crystal growth of strontium barium niobate $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$." *Journal of Crystal Growth* **30**(3): 357. (1975)
- Boulon, G. "Why so deep research on Yb^{3+} -doped optical inorganic materials?" *Journal of Alloys and Compounds* **451**(1-2): 1. (2008)
- Boyd, R. "Nonlinear Optics", Academic Press.(2008)
- Boyer, J-C; Vetrone, F; Cuccia, LA y Capobianco, JA. "Synthesis of Colloidal Upconverting NaYF_4 Nanocrystals Doped with Er^{3+} , Yb^{3+} and Tm^{3+} , Yb^{3+} via Thermal Decomposition of Lanthanide Trifluoroacetate Precursors." *Journal of the American Chemical Society* **128**(23): 7444. (2006)
- Brice, JC; Hill, OF; Whiffin, PAC y Wilkinson, JA. "The Czochralski growth of barium strontium niobate crystals." *Journal of Crystal Growth* **10**(2): 133. (1971)
- Buixaderas, E; Savinov, M; Kempa, M; Veljko, S; Kamba, S; Petzelt, J; Pankrath, R y Kapphann, S. "Infrared and dielectric spectroscopy of the relaxor ferroelectric $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$." *Journal of Physics-Condensed Matter* **17**(4): 653. (2005)
- Burshtein, AI. *Sov. Phys. JETP* **35**: 882. (1972)
- Bursill, LA y Lin, PJ. "Incommensurate Superstructures and Phase-Transition of Strontium Barium Niobate (SBN)." *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **43**: 49. (1987)
- Byer, RL. "Nonlinear optics and solid-state lasers: 2000." *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **6**(6): 911. (2000)

- Caldino, U; Molina, P; Ramirez, MO; Jaque, D; Bausa, LE; Zaldo, C; Ivleva, L; Bettinelli, M y Sole, JG. "Luminescence of rare earth ions in strontium barium niobate around the phase transition: The case of Tm^{3+} ions." *Ferroelectrics* **363**: 150. (2008)
- Capmany, J; Bausa, LE; Garciasole, J; Moncorge, R; Butashin, AV; Mill, BV y Kaminskii, AA. "Fluorescence and $1.06\text{-}0.53\text{ }\mu\text{m}$ 2^{nd} -harmonic generation in Nd^{3+} doped LaBGeO_5 ". *1993 International Conference on Luminescence (ICL 93)*, Storrs, Ct, Elsevier Science Bv. (1993)
- Capmany, J; Jaque, D; Garcia, JAS y Sole, JG. "Continuous wave laser radiation and self-frequency-doubling in ZnO doped $\text{LiNbO}_3 : \text{Nd}^{3+}$." *Optics Communications* **161**(4-6): 253. (1999)
- Carnall, WT; Fields, PR y Rajnak, K. "Electronic energy levels in trivalent lanthanide aquo ions .i. Pr^{3+} Nd^{3+} Pm^{3+} Sm^{3+} Dy^{3+} Ho^{3+} Er^{3+} and Tm^{3+} ." *Journal of Chemical Physics* **49**(10): 4424. (1968)
- Carruthers, JR y Grasso, M. "Phase Equilibria Relations in the Ternary System $\text{BaO-SrO-Nb}_2\text{O}_5$." *Journal of the Electrochemical Society* **117**(11): 1426. (1970)
- Cassimi, A; Hardy, V; Hamel, J y Leduc, M. "Tunable Diode-Pumped-Laser Laser." *Journal De Physique* **48**(C-7): 351. (1987)
- Cavalli, E; Zannoni, E; Belletti, A; Carozzo, V; Toncelli, A; Tonelli, M y Bettinelli, R. "Spectroscopic analysis and laser parameters of Nd^{3+} in $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ garnet crystals." *Applied Physics B-Lasers and Optics* **68**(4): 677. (1999)
- Cockayne, B; Plant, JG y Vere, AW. "Crucible-base cooling: An aid to Czochralski crystal growth." *Journal of Crystal Growth* **15**(3): 167. (1972)
- Cross, LE. "Relaxor ferroelectrics." *Ferroelectrics* **76**(1): 241. (1987)
- Crosswhite, HM; Crosswhite, H; Kaseta, FW y Sarup, R. "The spectrum of $\text{Nd}^{3+}:\text{LaCl}_3$." *The Journal of Chemical Physics* **64**(5): 1981. (1976)
- Chatterjee, DK; Rufaihah, AJ y Zhang, Y. "Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals." *Biomaterials* **29**(7): 937. (2008)
- Chenais, S; Balembois, F; Druon, F; Lucas-Leclin, G y Georges, P. "Thermal lensing in diode-pumped ytterbium lasers - Part I: Theoretical analysis and wavefront measurements." *IEEE Journal of Quantum Electronics* **40**(9): 1217. (2004)

- Chenais, S; Balembois, F; Druon, F; Lucas-Leclin, G y Georges, P. "Thermal lensing in diode-pumped ytterbium lasers - Part II: Evaluation of quantum efficiencies and thermo-optic coefficients." *Ieee Journal of Quantum Electronics* **40**(9): 1235. (2004)
- Chernaya, TS; Maksimov, BA; Verin, IV; Ivleva, LI y Simonov, VI. "Crystal structure of $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals." *Crystallography Reports* **42**(3): 375. (1997)
- Chernaya, TS; Maksimov, BA; Volk, TR; Ivleva, LI y Simonov, VI. "Atomic structure of $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystal and composition-structure-property relation in (Sr,Ba) Nb_2O_6 solid solutions." *Physics of the Solid State* **42**(9): 1716. (2000)
- Choy, CL; Leung, WP; Xi, TG; Fei, Y y Shao, CF. "Specific-heat and thermal-diffusivity of strontium barium niobate ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$) single-crystals." *Journal of Applied Physics* **71**(1): 170. (1992)
- Daldosso, M; Speghini, A; Ghigna, P; Ramirez, MD; Jaque, D; Bausa, LE; Sole, JG y Bettinelli, M. "Lanthanide doped strontium barium niobate: Optical spectroscopy and local structure at the impurity sites." *Journal of Alloys and Compounds* **451**(1-2): 12. (2008)
- Daldosso, M; Speghini, A; Ghigna, P; Ramirez, MD; Jaque, D; Bausa, LE; Sole, JG y Bettinelli, M. "Lanthanide doped strontium barium niobate: Optical spectroscopy and local structure at the impurity sites". (2008)
- David, C; Tunyagi, A; Betzler, K y Wohlecke, M. "Compositional dependence of optical and vibrational properties of strontium barium niobate ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$)." *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **244**(6): 2127. (2007)
- David, S; Granzow, T; Tunyagi, A; Wohlecke, M; Woike, T; Betzler, K; Ulex, M; Imlau, M y Pankrath, R. "Composition dependence of the phase transition temperature in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$." *Physica Status Solidi a-Applied Research* **201**(8): R49. (2004)
- de Wolff, PM. "Symmetry operations for displacively modulated structures." *Acta Crystallographica Section A* **33**(3): 493. (1977)
- de Wolff, PM; Janssen, T y Janner, A. "The superspace groups for incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation." *Acta Crystallographica Section A* **37**(5): 625. (1981)

- Demirbilek, R; Kutsenko, AB; Pankrath, R y Kapphan, SE. "Absorption spectroscopy and energy levels of rare earth impurity centres in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystals." *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* **246**(6): 1306. (2009)
- Dexter, DL. "A theory of sensitized luminescence in solids." *Journal of Chemical Physics* **21**(5): 836. (1953)
- Dieke, GH. "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals". New York.(1968)
- Dorfler, UB; Piechatzek, R; Woike, T; Imlau, MK; Wirth, V; Bohaty, L; Volk, T; Pankrath, R y Wohlecke, M. "A holographic method for the determination of all linear electrooptic coefficients applied to Ce-doped strontium-barium-niobate." *Applied Physics B-Lasers and Optics* **68**(5): 843. (1999)
- Dubinskii, MA; Schepke, KL; Naumov, AK; Sumashko, VV; Abdulsabirov, RY y Korableva, SL. *Int. Conf. On Laser* 97. (1998)
- Ducharme, S; Feinberg, J y Neurgaonkar, R. "Electrooptic and Piezoelectric Measurements in Photorefractive Materials." *Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision* **3**(13): P25. (1986)
- Duree, GC; Shultz, JL; Salamo, GJ; Segev, M; Yariv, A; Crosignani, B; Di Porto, P; Sharp, EJ y Neurgaonkar, RR. "Observation of self-trapping of an optical beam due to the photorefractive effect." *Physical Review Letters* **71**(Copyright (C) 2009 The American Physical Society): 533. (1993)
- Fan, TY; Cordovaplaza, A; Digonnet, MJF; Byer, RL y Shaw, HJ. "Nd-MgO-LiNbO₃ spectroscopy and laser devices." *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **3**(1): 140. (1986)
- Faria, JLB; Freire, PTC; Ayala, AP; Melo, FEA; Mendes, J; Paschoal, CWA; Santos, IA y Eiras, JA. "Low-temperature Raman spectra of $\text{Sr}_{0.66}\text{Ba}_{0.34}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single-crystal fibers." *Journal of Raman Spectroscopy* **34**(10): 826. (2003)
- Farries, MC; Russell, PSJ; Fermann, ME y Payne, DN. "2nd-Harmonic Generation in an Optical Fiber by Self-Written Chi(2) Grating." *Electronics Letters* **23**(7): 322. (1987)
- Fejer, MM; Magel, GA; Jundt, DH y Byer, RL. "Quasi-Phase-Matched 2nd Harmonic-Generation - Tuning and Tolerances." *Ieee Journal of Quantum Electronics* **28**(11): 2631. (1992)

- Fernandez, J; Illarramendi, MA; Iparraguirre, I; Aramburu, I; Azkargorta, J; Voda, M; Al-Saleh, M y Balda, R. "Rb₅Nd(MoO₄)₄ a self-tunable birefringent laser crystal." *Optical Materials* **26**(4): 483. (2004)
- Fernandez, J; Iparraguirre, I; Aramburu, I; Illarramendi, A; Azkargorta, J; Voda, M y Balda, R. "K₅Nd(MoO₄)₄: a self-tunable laser crystal." *Optics Letters* **28**(15): 1341. (2003)
- Fischer, R; Saltiel, SM; Neshev, DN; Krolikowski, W y Kivshar, YS. "Broadband femtosecond frequency doubling in random media." *Applied Physics Letters* **89**(19). (2006)
- Forster, T. "Experimentelle und theoretische Untersuchung des Zwischenmolekularen Ubergangs von Elektronenanregungsenergie." *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences* **4**(5): 321. (1949)
- Francombe, MH. "The relation between structure and ferroelectricity in lead barium and barium strontium niobates." *Acta Crystallographica* **13**: 131. (1960)
- Gao, M; Kapphan, S y Pankrath, R. "Photoluminescence and thermoluminescence in SBN : Cr crystals." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**(12): 1959. (2000)
- García Solé, J; Bausá, LE y Jaque, D. "An introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", John Wiley & Sons.(2005)
- Glass, AM. "Investigation of the Electrical Properties of Sr_{1-x}Ba_xNb₂O₆ with Special Reference to Pyroelectric Detection." *Journal of Applied Physics* **40**(12): 4699. (1969)
- Gopalan, V; Schepler, KL; Dierolf, V y Biaggio, I. "Ferroelectric Materials". Handbook of Photonics. M. C. Gupta and J. Ballato, CRC Press: 6. (2006)
- Goukov, M; Granzow, T; Dorfler, U; Woike, T; Imlau, M; Pankrath, R y Kleemann, W. "Temperature dependent determination of the linear electrooptic coefficient r₃₃ in Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆ single crystals by means of light-induced scattering." *Optics Communications* **218**(1-3): 173. (2003)
- Granzow, T; Woike, T; Rammensee, W; Wohlecke, M; Imlau, M y Pankrath, R. "Influence of Ce and Cr doping on the pyroelectric behaviour of Sr_{0.6}Ba_{0.39}Nb₂O₆." *Physica Status Solidi a-Applied Research* **197**(3): R2. (2003)

- Gu, M. "Advanced Optical Imaging Theory", Springer Verlag.(2000)
- Guy, S; Bonner, CL; Shepherd, DP; Hanna, DC; Tropper, AC y Ferrand, B. "High-inversion densities in Nd:YAG-upconversion and bleaching." *Quantum Electronics, IEEE Journal of* **34**(5): 900. (1998)
- Guyot, Y; Manaa, H; Rivoire, JY; Moncorge, R; Garnier, N; Descroix, E; Bon, M y Laporte, P. "Excited-state-absorption and up-conversion studies of Nd³⁺-doped-single crystals Y₃Al₅O₁₂, YLiF₄, and LaMgAl₁₁O₁₉." *Physical Review B* **51**(2): 784. (1995)
- Guyot, Y y Moncorge, R. "Excited-state absorption in the infrared emission domain of Nd³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂, YLiF₄, and LaMgAl₁₁O₁₉." *Journal of Applied Physics* **73**(12): 8526. (1993)
- Henderson, B y Imbusch, GF. "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids". Oxford, Clarendon Press.(1989)
- Hilderbrand, SA; Shao, FW; Salthouse, C; Mahmood, U y Weissleder, R. "Upconverting luminescent nanomaterials: application to in vivo bioimaging." *Chemical Communications*(28): 4188. (2009)
- Ismailzade, IG. "X-ray Investigation of BaNb₂O₆-CaNb₂O₆ and BaNb₂O₆-SrNb₂O₆ Systems." *Kristallografiya* **5**: 268. (1960)
- Ito, Y; Kozuka, H; Kashiwada, Y y Furuhashi, Y. "Dislocations in strontium barium niobate." *Japan. J. Appl. Phys.* **14**: 1443. (1975)
- Ivleva, LI; Volk, TR; Isakov, DV; Gladkii, VV; Polozkov, NM y Lykov, PA. "Growth and ferroelectric properties of Nd-doped strontium-barium niobate crystals." *Journal of Crystal Growth* **237**: 700. (2002)
- Jacinto, C; Jaque, D; Rodriguez, EM y Sole, JG. "Optical distortions through phase transition in the Nd³⁺: SBN laser crystal." *Applied Physics Letters* **88**(16). (2006)
- Jacinto, C; Oliveira, SL; Catunda, T; Andrade, AA; Myers, JD y Myers, MJ. "Upconversion effect on fluorescence quantum efficiency and heat generation in Nd³⁺-doped materials." *Optics Express* **13**(6): 2040. (2005)
- Jamieson, PB y Abrahams, SC. "Re-examination of the crystal structure of ferroelectric tetragonal bronze-type Ba₆Ti₂Nb₈O₃₀." *Acta Crystallographica Section B* **24**(7): 984. (1968)

- Jamieson, PB; Abrahams, SC y Bernstein, JL. "Ferroelectric Tungsten Bronze-Type Crystal Structures. I. Barium Strontium Niobate $\text{Ba}_{0.27}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_{5.78}$." *The Journal of Chemical Physics* **48**(11): 5048. (1968)
- Janner, A y Janssen, T. "Symmetry of periodically distorted crystals." *Physical Review B* **15**(2): 643. (1977)
- Jaque, D; Brenier, A; de las Heras, C; Boulon, G y Sole, JG. "Diode-pumped laser action at $1.34\ \mu\text{m}$ from the Nd^{3+} : $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ garnet crystal: Influence of Nd^{3+} multicenter distribution." *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **20**(10): 2075. (2003)
- Jaque, D; Capmany, J; Sole, JG; Luo, ZD y Jiang, AD. "Continuous-wave laser properties of the self-frequency-doubling $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$: Nd crystal." *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **15**(6): 1656. (1998)
- Jaque, D; Ramirez, MO; Bausa, LE; Sole, JG; Cavalli, E; Speghini, A y Bettinelli, M. " $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer in the $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ nonlinear laser crystal." *Physical Review B* **68**(3). (2003)
- Jaque, D; Sole, JG; Macalik, L; Hanuza, J y Majchrowski, A. "A pump-power-controlled luminescent switcher." *Applied Physics Letters* **86**(1). (2005)
- Jiang, S; Zhang, Y; Lim, KM; Sim, EKW y Ye, L. "NIR-to-visible upconversion nanoparticles for fluorescent labeling and targeted delivery of siRNA." *Nanotechnology* **20**(15). (2009)
- Judd, BR. "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions." *Physical review* **127**(Copyright (C) 2009 The American Physical Society): 750. (1962)
- Kaminskii, AA. "Laser Crystals". Berlín, Springer Verlag.(1990)
- Kawai, S; Ogawa, T; Lee, HS; DeMattei, RC y Feigelson, RS. "Second-harmonic generation from needlelike ferroelectric domains in $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nd}_2\text{O}_6$ single crystals." *Applied Physics Letters* **73**(6): 768. (1998)
- Ko, JH; Kojima, S; Lushnikov, SG; Katiyar, RS; Kim, TH y Ro, JH. "Low-temperature transverse dielectric and pyroelectric anomalies of uniaxial tungsten bronze crystals." *Journal of Applied Physics* **92**(3): 1536. (2002)
- Koechner, W. "Solid State Laser Engineering". Berlin, Springer Verlag.(1999)

- Kopylov, YL; Kravchenko, VB y Moiseev, VP. "Optical defects in barium - strontium niobate single crystals." *Kristall und Technik* **14**(6): 697. (1979)
- Kubota, E; Yamazaki, H; Ono, M; Sasaura, M; Yagi, S; Imai, T y Tate, A. "Large size SBN single crystal growth by the resistance-heating Czochralski technique using crucible-base cooling." *Journal of Crystal Growth* **229**(1): 217. (2001)
- Landort. "Landort-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series". New York, Springer Verlag Berlin.(1981)
- Lee H. S., WJPaFRS. "Bridgman growth of strontium barium niobate single crystals." *J. Crystal Growth* **187**: 89. (1998)
- Lee, HS; Wilde, JP y Feigelson, RS. "Bridgman growth of strontium barium niobate single crystals." *Journal of Crystal Growth* **187**(1): 89. (1998)
- Lenzo, PV; Spencer, EG y Ballman, AA. "Electro-optic coefficients of ferroelectric strontium barium niobate." *Applied Physics Letters* **11**(1): 23. (1967)
- Li, MH; Chong, TC; Xu, XW y Kumagai, H. "Growth and spectra characterization of Ce and Eu doped SBN crystals." *Journal of Crystal Growth* **225**(2-4): 479. (2001)
- Li, MH; Xu, XW; Qiu, DX; Chong, TC; Kumagai, H y Hirano, M. "Influence of Ce and Co doping ions on photorefractive effect of SBN : 61 crystals". (2000)
- Li, Y; Zhao, JP y Wang, B. "Low temperature preparation of nanocrystalline $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ powders using an aqueous organic gel route." *Materials Research Bulletin* **39**(3): 365. (2004)
- Li, Z; Zhang, Y y Jiang, S. "Multicolor Core/Shell-Structured Upconversion Fluorescent Nanoparticles." *Advanced Materials* **20**(24): 4765. (2008)
- Liégard, F; Doualan, J; Moncorgé, R y Bettinelli, M. " $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ energy transfer in a codoped metaphosphate glass as a model for Yb^{3+} laser operation around 980 nm." *Applied Physics B: Lasers and Optics* **80**(8): 985. (2005)
- Lin, PJ y Bursill, LA. "Superlattice Structure of Ferroelectric Barium Sodium Niobate (BNN)." *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **43**: 504. (1987)

- Liu, H; Vasquez, O; Santiago, VR; Diaz, L; Fernandez, FE; Liu, L; Xu, L y Gan, F. "Host excitation-induced red emission from Pr^{3+} in strontium barium niobate thin film." *Journal of Luminescence* **108**(1-4): 37. (2004)
- Liu, ST y Maciolek, RB. "Rare-earth-modified $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$, ferroelectric crystals and their applications as infrared detectors." *Journal of Electronic Materials* **4**(1): 91. (1975)
- Lomheim, TS y DeShazer, LG. "Optical-absorption intensities of trivalent neodymium in the uniaxial crystal yttrium orthovanadate." *Journal of Applied Physics* **49**(11): 5517. (1978)
- Lu, SG; Mak, CL; Wong, KH y Cheah, KW. "Photoluminescence of transparent strontium-barium-niobate-doped silica nanocomposites." *Applied Physics Letters* **79**(26): 4310. (2001)
- Lukasiewicz T, SMA, Dec J., Hofman W., Szyrski W. "Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties." *J.I of Crystal Growth* **310** 1464. (2008)
- Lukasiewicz, T; Swirkowicz, MA; Dec, J; Hofman, W y Szyrski, W. "Strontium-barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties". (2008)
- Lupei, A; Lupei, V; Presura, C; Enaki, VN y Petraru, A. "Electron-phonon coupling effects on Yb^{3+} spectra in several laser crystals." *Journal of Physics-Condensed Matter* **11**(18): 3769. (1999)
- Marques, MI; Cereceda, N y Gonzalo, JP. "Transition temperature dependence in perovskite ceramics as a function of grain size." *Ferroelectrics Letters Section* **25**(3-4): 103. (1999)
- Megumi, K; Kozuka, H; Kobayashi, M y Furuhashi, Y. "High-sensitive holographic storage in Ce-doped SBN." *Applied Physics Letters* **30**(12): 631. (1977)
- Megumi, K; Nagatsuma, N; Kashiwada, Y y Furuhashi, Y. "The congruent melting composition of strontium barium niobate." *Journal of Materials Science* **11**(9): 1583. (1976)
- Molina, P; Loro, H; Álvarez-García, S; Bausá, LE; Martín Rodríguez, E; Guillot-Noel, O; Goldner, P; Bettinelli, M; Ghigna, P y Garcia Sole, J. "Site location and crystal field of Nd^{3+} ions in congruent strontium barium niobate." *Physical review B* **in press**. (2009)

- Molina, P; Ramirez, MD y Bausa, LE. "Strontium barium niobate as a multifunctional two-dimensional nonlinear "Photonic Glass".
Advanced Functional Materials **18**(5): 709. (2008)
- Monchamp, RR; Mihalik, GB y Franks, LA. "Octagonal Crystals of Strontium Barium Niobate (SBN-61)." *Journal of Crystal Growth* **140**(3-4): 439. (1994)
- Monchamp, RR; Mihalik, GB y Franks, LA. "On the Nature of Striae in Strontium Barium Niobate." *Journal of Crystal Growth* **141**(1-2): 178. (1994)
- Monrós Tomás, G; Badenes March, JA; García, A y Tena Gómez, MÁ. "El color de la cerámica: Nuevos mecanismos para los nuevos procesos de la industria cerámica", Universitat Jaume I: Publicacions de la Universitat Jaume I.(2003)
- Nachman, P; Munch, J y Yee, R. "Diode-Pumped, Frequency-Stable, Tunable, Continuous-Wave Nd-Glass Laser." *Ieee Journal of Quantum Electronics* **26**(2): 317. (1990)
- Neurgaonkar, RR; Cory, WK; Oliver, JR; Ewbank, MD y Hall, WF. "Development and Modification of Photorefractive Properties in the Tungsten Bronze Family Crystals." *Optical Engineering* **26**(5): 392. (1987)
- Neurgaonkar, RR; Cory, WK; Oliver, JR; Sharp, EJ; Miller, MJ; Clark Iii, WW; Wood, GL y Salamo, GJ. " Cr^{3+} --- $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals for photorefractive applications." *Materials Research Bulletin* **24**(5): 589. (1989)
- Neurgaonkar, RR; Kalisher, MH; Lim, TC; Staples, EJ y Keester, KL. "Czochralski single crystal growth of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ for surface acoustic wave applications." *Materials Research Bulletin* **15**(9): 1235. (1980)
- Newnhan, RE. "Properties of materials: anysotropy, symmetry, structure". New York, Oxford University Press.(2005)
- Nikasch, C y Gobbels, M. "Phase relations and lattice parameters in the system SrO - BaO - Nb_2O_5 focusing on SBN ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$)." *Journal of Crystal Growth* **269**(2-4): 324. (2004)
- Ofelt, GS. "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions." *The Journal of Chemical Physics* **37**(3): 511. (1962)
- Park, J; Joo, J; Kwon, Soon G; Jang, Y y Hyeon, T. "Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals." *Angewandte Chemie International Edition* **46**(25): 4630. (2007)

- Park, K; Lee, S; Kang, E; Kim, K; Choi, K y Kwon, IC. "New Generation of Multifunctional Nanoparticles for Cancer Imaging and Therapy." *Advanced Functional Materials* **19**(10): 1553. (2009)
- Petit, V; Camy, P; Doualan, JL y Moncorge, R. "cw and tunable laser operation of Yb^{3+} in $\text{Nd} : \text{Yb} : \text{CaF}_2$." *Applied Physics Letters* **88**(5). (2006)
- Podlozhenov, S; Graetsch, HA; Schneider, J; Ulex, M; Wohlecke, M y Betzler, K. "Structure of strontium barium niobate $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) in the composition range $0.32 \leq x \leq 0.82$." *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **62**: 960. (2006)
- Prokert, F; Ihringer, J y Ritter, H. "X-ray diffraction study of phase transitions in $\text{Sr}_{0.39}\text{Ba}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$ between 20 and 500 K." *Ferroelectrics Letters Section* **20**(3-4): 73. (1995)
- Prokert, F; Sangaa, D y Savenko, BN. "Neutron-diffraction studies of the incommensurate modulation structure in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ mixed-crystals of various compositions." *Ferroelectrics Letters Section* **13**(3): 61. (1991)
- Qiu, J; Shojiya, M; Kanno, R y Kawamoto, Y. "Characteristics and mechanism of Tb^{3+} up-conversion in Nd^{3+} - Yb^{3+} - Tb^{3+} co-doped ZrF_4 -based fluoride glass under 800 nm excitation." *Optical Materials* **13**(3): 319. (1999)
- Rakuljic, GA; Yariv, A y Neurgaonkar, R. "Photorefractive Properties of Undoped, Cerium-Doped, and Iron-Doped Single-Crystal $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$." *Optical Engineering* **25**(11): 1212. (1986)
- Ramirez, MO; Bausa, LE; Speghini, A; Bettinelli, M; Ivleva, L y Sole, JG. "Thermal hysteresis in the luminescence of Yb^{3+} ions in $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$." *Physical Review B* **73**(3). (2006)
- Ramirez, MO; Jaque, D; Bausa, LE; Sole, JG y Kaminskii, AA. "Coherent light generation from a NdSBN nonlinear laser crystal through its ferroelectric phase transition." *Physical Review Letters* **95**(26): 267401. (2005)
- Ramirez, MO; Jaque, D; Bausa, LE; Sole, JG; Speghini, A y Bettinelli, M. "Optical properties of active ions around the ferro-paraelectric phase transition in SBN crystals". (2006)
- Ramirez, MO; Jaque, D; Ivleva, L y Bausa, LE. "Evaluation of ytterbium doped strontium barium niobate as a potential tunable laser crystal in the visible." *Journal of Applied Physics* **95**(11): 6185. (2004)

- Ramirez, MO; Jaque, D; Montes, M; Sole, JG; Bausa, LE y Ivleva, L. "Thermal hysteresis in the luminescence of Cr^{3+} ions in $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}(\text{NbO}_3)_2$." *Applied Physics Letters* **84**(15): 2787. (2004)
- Ramirez, MO; Jaque, D; Montes, M; Sole, JG; Bausa, LE y Ivleva, L. "Thermal hysteresis in the luminescence of Cr^{3+} ions in $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}(\text{NbO}_3)_2$." *Applied Physics Letters* **84**(15): 2787. (2004)
- Ramirez, MO; Romero, JJ; Molina, P y Bausa, LE. "Near infrared and visible tunability from a diode pumped Nd^{3+} activated strontium barium niobate laser crystal." *Applied Physics B-Lasers and Optics* **81**(6): 827. (2005)
- Reiche, P; Schalge, R; Bohm, J y Schultze, D. "Growth of defect-free $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) crystals." *Kristall und Technik* **15**(1): 23. (1980)
- Risk, WP. "Modeling of longitudinally pumped solid-state lasers exhibiting reabsorption losses." *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **5**(7): 1412. (1988)
- Rodriguez, EM; Jaque, D; Sole, JG y Pankrath, R. "Laser action from Yb^{3+} ions in the ferroelectric and paraelectric phases of strontium barium niobate." *Applied Physics Letters* **92**(18). (2008)
- Rogach, AL; Talapin, DV; Shevchenko, EV; Kornowski, A; Haase, M y Weller, H. "Organization of Matter on Different Size Scales: Monodisperse Nanocrystals and Their Superstructures." *Advanced Functional Materials* **12**(10): 653. (2002)
- Romero, JJ. Acción láser multifrecuencia en cristales de Nd:SBN. Departamento de Física de Materiales. Madrid, Universidad Autónoma de Madrid. **Doctor en Física**.(2002)
- Romero, JJ; Andreeta, MRB; Andreeta, ERM; Bausa, LE; Hernandez, AC y Sole, JG. "Growth and characterization of Nd-doped SBN single crystal fibers." *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **78**(7): 1037. (2004)
- Romero, JJ; Arago, C; Gonzalo, JA; Jaque, D y Sole, JG. "Spectral and thermal properties of quasiphasematching second-harmonic-generation in Nd^{3+} : $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}(\text{NbO}_3)_2$ multiself-frequency-converter nonlinear crystals." *Journal of Applied Physics* **93**(5): 3111. (2003)

- Romero, JJ; Jaque, D; Bausa, LE; Kaminskii, AA y Solé, JG. "Spectroscopic and laser properties of Nd^{3+} in SBN." *Journal of Luminescence* **87-9**: 877. (2000)
- Romero, JJ; Jaque, D; Garcia Sole, J y Kaminskii, AA. "Simultaneous generation of coherent light in the three fundamental colors by quasicylindrical ferroelectric domains in $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}(\text{NbO}_3)_2$." *Applied Physics Letters* **81**(22): 4106. (2002)
- Romero, JJ; Jaque, D; Sole, JG y Kaminskii, AA. "Diffuse multiself-frequency conversion processes in the blue and green by quasicylindrical ferroelectric domains in Nd^{3+} : $\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}(\text{NbO}_3)_2$ laser crystal." *Applied Physics Letters* **78**(14): 1961. (2001)
- Ryba-Romanowski, W y Golab, S. "Optical spectra of Yb^{3+} and $\text{Yb}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$ interaction in $\text{Cs}_2\text{NaNd}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{Cl}_6$." *4th National Conference on Molecular Spectroscopy with International Participation*, Wroclaw, Poland, Elsevier Science Bv. (1997)
- Sanchez, F; Ramirez, MO; Arago, C y Gonzalo, JA. "Investigation of the thermal hysteresis at the phase transition of relaxor ferroelectric $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}(\text{NbO}_3)_2$." *Ferroelectrics Letters Section* **31**(3-4): 35. (2004)
- Schaniel, D. Structural Investigations of High Knowledge Content Materials. Laboratory for Neutron Scattering. Zürich, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich (ETH). **Doctor of Natural Sciences**: 110.(2003)
- Schaniel, D; Schefer, J; Petricek, V; Imlau, M; Pankrath, R; Granzow, T y Woike, T. "Superspace approach applied to a neutron-diffraction study of the holographic data storage material $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$." *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **74**: S963. (2002)
- Scheerer, LD; Leduc, M; Vivien, D; Lejus, AM y Thery, J. "Lna - a New Cw Nd Laser Tunable around 1.05 and 1.08 μm ." *Ieee Journal of Quantum Electronics* **22**(5): 713. (1986)
- Scheerer, LD; Leduc, M y Zachorowski, J. "Cw Laser Oscillations and Tuning Characteristics of Neodymium-Doped Lithium-Niobate Crystals." *Ieee Journal of Quantum Electronics* **23**(11): 1996. (1987)
- Scheel, HJ. "Theorethical and experimental solutions of the striation problem". Crystal growth technology, John Wiley & sons. (2004)

- Schefer, J; Schaniel, D; Pomjakushin, V; Stuhr, U; Petricek, V; Woike, T; Wohlecke, M y Imlau, M. "Structural properties of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ in the temperature range 10-500 K investigated by high-resolution neutron powder diffraction and specific heat measurements." *Physical Review B* **74**(13). (2006)
- Schmid, G. "Nanoparticles : from theory to application". Weinheim, Wiley-VCH.(2005)
- Schneck, J y Denoyer, F. "Incommensurate phases in barium sodium niobate." *Physical Review B* **23**(1): 383. (1981)
- Schneck, J; Toledano, JC; Whatmore, R y Ainger, FW. "Incommensurate phases in ferroelectric tetragonal tungsten bronzes." *Ferroelectrics* **36**(1-4): 327. (1981)
- Siegman, AE. "Lasers", University Science Books.(1986)
- Singh, S; Smith, RG y Vanuiter, LG. "Stimulated-emission cross-section and fluorescent quantum efficiency of Nd^{3+} in yttrium aluminum garnet at room-temperature." *Physical Review B* **10**(6): 2566. (1974)
- Speghini, A; Bettinelli, M; Caldino, U; Ramirez, MO; Jaque, D; Bausa, LE y Sole, JG. "Phase transition in $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ferroelectric crystals probed by Raman spectroscopy." *Journal of Physics D-Applied Physics* **39**(23): 4930. (2006)
- Takekawa, S; Furukawa, Y; Kaneko, N y Kitamura, K. "Single crystal growth of SBN by the floating zone method." *Journal of Crystal Growth* **229**(1): 212. (2001)
- Terhune, RW; Maker, PD y Savage, CM. "Optical harmonic generation in calcite." *Physical Review Letters* **8**(10): 404. (1962)
- Thony, SS; Youden, KE; Harris, JS y Hesselink, L. "Growth of Epitaxial Strontium Barium Niobate Thin-Films by Pulsed-Laser Deposition." *Applied Physics Letters* **65**(16): 2018. (1994)
- Trubelja, MP; Ryba, E y Smith, DK. "A study of positional disorder in strontium barium niobate." *Journal of Materials Science* **31**(6): 1435. (1996)
- Tunyagi, A. Non-Collinear Second Harmonic Generation in Strontium Barium Niobate. Fachbereich Physik. Osnabrück, Osnabrück. **Doktor der Naturwissenschaften**: 77.(2004)

- Tunyagi, AR; Ulex, M y Betzler, K. "Noncollinear optical frequency doubling in strontium barium niobate." *Physical Review Letters* **90**(24). (2003)
- Ulex, M; Pankrath, R y Betzler, K. "Growth of strontium barium niobate: the liquidus-solidus phase diagram." *Journal of Crystal Growth* **271**(1-2): 128. (2004)
- Vazquez, GV; Rams, J; Townsend, PD y Hole, DE. "Improved surface quality of Nd : YAG monitored by second harmonic generation." *Optics Communications* **167**(1-6): 171. (1999)
- Vazquez, RA; Neurgaonkar, RR y Ewbank, MD. "Photorefractive Properties of Sbn-60 Systematically Doped with Rhodium." *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **9**(8): 1416. (1992)
- Venkataraman, BH; Prasad, NS; Varma, KBR; Rodriguez, V; Maglione, M; Vondermuhll, R y Etourneau, J. "Optical diffraction of second-harmonic signals in the $\text{LiBO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glasses induced by self-organized LiNbO_3 crystallites." *Applied Physics Letters* **87**(9). (2005)
- Venturini, EL; Spencer, EG; Lenzo, PV y Ballman, AA. "Refractive Indices of Strontium Barium Niobate." *Journal of Applied Physics* **39**(1): 343. (1968)
- Venturini, FL; Spencer, EG; Lenzo, PV y Ballman, AA. *Journal of Applied Physics* **39**: 343. (1968)
- Vikhnin, VS; Kislova, I; Kutsenko, AB y Kapphan, SE. "Charge transfer vibronic excitons and excitonic-type polaron states: photoluminescence in SBN." *Solid State Communications* **121**(2-3): 83. (2002)
- Volk, T; Isakov, D; Ivanov, N; Ivleva, L; Betzler, K; Tunyagi, A y Wohlecke, M. "Study of ferroelectric domain switching by domain wall induced light scattering." *Journal of Applied Physics* **97**(7). (2005)
- Volk, T; Ivleva, L; Lykov, P; Polozkov, N; Salobutin, V; Pankrath, R y Wohlecke, M. "Effects of rare-earth impurity doping on the ferroelectric and photorefractive properties of strontium-barium niobate crystals." *Optical Materials* **18**(1): 179. (2001)
- Volk, T; Woike, T; Dörfler, U; Pankrath, R; Ivleva, L y Wöhlecke, M. "Ferroelectric phenomena in holographic properties of strontium-barium niobate crystals doped with rare-earth elements." *Ferroelectrics* **203**(1): 457. (1997)

- Volk, TR; Salobutin, VY; Ivleva, LI; Polozkov, NM; Pankrath, R y Woehlecke, M. "Ferroelectric properties of strontium barium niobate crystals doped with rare-earth metals." *Physics of the Solid State* **42**(11): 2129. (2000)
- Wang, F y Liu, XG. "Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals." *Chemical Society Reviews* **38**(4): 976. (2009)
- Wang, M; Mi, C-C; Wang, W-X; Liu, C-H; Wu, Y-F; Xu, Z-R; Mao, C-B y Xu, S-K. "Immunolabeling and NIR-Excited Fluorescent Imaging of HeLa Cells by Using NaYF₄:Yb,Er Upconversion Nanoparticles." *ACS Nano* **3**(6): 1580. (2009)
- Wang, ZL; Liu, Y y Zhang, Z. "Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials, Volume I: Synthesis", Springer.(2002)
- Weber, MJ. "Optical properties of Yb³⁺ and Nd³⁺-Yb³⁺ energy transfer in YAlO₃." *Physical Review B* **4**(9): 3153. (1971)
- Weber, MJ y Varitimos, TE. "Optical Spectra and Intensities of Nd³⁺ in YAlO₃." *Journal of Applied Physics* **42**(12): 4996. (1971)
- Whipps, PW. "Stability regions for the growth of barium-strontium niobate crystals." *Journal of Solid State Chemistry* **4**(2): 281. (1972)
- Wilde, JP; Hesselink, L y Feigelson, RS. "Diameter stabilization of Czochralski-grown Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆ (SBN) crystals using real-time computer control." *Journal of Crystal Growth* **113**(3-4): 337. (1991)
- Wingbermuehle, J; Meyer, M; Schirmer, OF; Pankrath, R y Kremer, RK. "Electron paramagnetic resonance of Ce³⁺ in strontium-barium niobate." *Journal of Physics-Condensed Matter* **12**(18): 4277. (2000)
- Woike, T; Dorfler, U; Tsankov, L; Weckwerth, G; Wolf, D; Wohlecke, M; Granzow, T; Pankrath, R; Imlau, M y Kleemann, W. "Photorefractive properties of Cr-doped Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆ related to crystal purity and doping concentration." *Applied Physics B-Lasers and Optics* **72**(6): 661. (2001)
- Woike, T; Granzow, T; Dorfler, U; Poetsch, C; Wohlecke, M y Pankrath, R. "Refractive indices of congruently melting Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆." *Physica Status Solidi a-Applied Research* **186**(1): R13. (2001)

- Woike, T; Petricek, V; Dusek, M; Hansen, NK; Fertey, P; Lecomte, C; Arakcheeva, A; Chapuis, G; Imlau, M y Pankrath, R. "The modulated structure of $\text{Ba}_{0.39}\text{Sr}_{0.61}\text{Nb}_2\text{O}_6$. I. Harmonic solution." *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **59**: 28. (2003)
- Woike, T; Weckwerth, G; Palme, H y Pankrath, R. "Instrumental neutron activation and absorption spectroscopy of photorefractive strontium-barium niobate single crystals doped with cerium." *Solid State Communications* **102**(10): 743. (1997)
- Wooten, EL; Kissa, KM; Yi-Yan, A; Murphy, EJ; Lafaw, DA; Hallemeier, PF; Maack, D; Attanasio, DV; Fritz, DJ; McBrien, GJ y Bossi, DE. "A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems." *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **6**(1): 69. (2000)
- Xavier, J; Boguslawski, M; Rose, P; Joseph, J y Denz, C. "Reconfigurable Optically Induced Quasicrystallographic Three-Dimensional Complex Nonlinear Photonic Lattice Structures." *Advanced Materials* **9999**(9999): NA. (2009)
- Xu, YH; Chen, CJ; Xu, R y Mackenzie, JD. "Ferroelectric $\text{Sr}_{0.60}\text{Ba}_{0.40}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Thin-Films by the Sol-Gel Process - Electrical and Optical-Properties." *Physical Review B* **44**(1): 35. (1991)
- Xu, YH; Li, ZG; Li, W; Wang, H y Chen, HC. "Phase-Transition of Some Ferroelectric Niobate Crystals with Tungsten-Bronze Structure at Low-Temperatures." *Physical Review B* **40**(17): 11902. (1989)
- Yamamoto, A. "Crystallography of quasiperiodic crystals." *Acta Crystallographica Section A* **52**: 509. (1996)
- Yoda, T; Miyamoto, S; Tsuboya, H y Ikesue, A. *Conference on Laser and Electroptics (CLEO) IEEE*. (2004)
- Young, PW. "The Rietveld Method". Oxford, Oxford University Press.(1993)
- Zako, T; Nagata, H; Terada, N; Utsumi, A; Sakono, M; Yohda, M; Ueda, H; Soga, K y Maeda, M. "Cyclic RGD peptide-labeled upconversion nanophosphors for tumor cell-targeted imaging." *Biochemical and Biophysical Research Communications* **381**(1): 54. (2009)
- Zhang, HY; He, XH; Shih, YH y Tang, SH. "A new method for measuring the electrooptic coefficients with higher sensitivity and higher accuracy." *Optics Communications* **86**(6): 509. (1991)

Zhu, S-n; Zhu, Y-y y Ming, N-b. "Quasi-Phase-Matched Third-Harmonic Generation in a Quasi-Periodic Optical Superlattice." *Science* **278**(5339): 843. (1997)